Zoologischen Institutes
Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1944

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 10/12

Originalabhandlungen

Seite

Hoffmann, J., Über Uran und uranähnliche Fluorescenzen 369

Gastinger, E., Beitrag zur analytischen Chemie des Galliums 373

Volmer, W. und **Fröhlich, F.**, Die Bestimmung geringer Sulfatmengen durch Trübungsmessung (mit 3 Abbildungen) 401

Krause, H., Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphat- und des Zink-Ions 404

Schleicher, A., Quantitative Bestimmung von Blei, Nickel, Kobalt, Zinn und Antimon durch innere Elektrolyse 412

Geilmann, W., Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Fällung des Rheniums verschiedener Wertigkeit als Sulfid . . . 418

Richter, F., Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin-R. I. Teil (mit 4 Abbildungen) 426

Kocsis, E. A., Kallós, J. F., Zádor, Gy. und **Molnár, L.**, Luminescenz-Titrationen III. Über die Titration von Blei- und Quecksilber-Ionen bzw. über das Titrieren mit diesen Substanzen 452

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Meßapparate (P. Gmelin. C. P. Baker und A. J. Komich. H. Sauer. M. Witte. W. Hoffmann. W. Gründer und H. Sauer. E. Szinger und L. Weil. E. Szinger. C. Remor. N.P.Kuri n. K. W. Tschmutow und W. S. Frolow. G. F. Hennion C. Brinkmann. K. Holowiecki. E. W. Flosdorf. M. J. Copley und V. Deitz) [mit 1 Abbildung] . . . 382

Fortsetzung III. Umschlageseite

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

Über Uran und uranähnliche Fluorescenzen.

Von

Josef Hoffmann.

Aus dem Institut für Chem. Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

[Eingegangen am 30. August 1943.]

F. Hernegger und Berta Karlik[1]) benutzten das von E. L. Nichols und M. Slattery[2]) beschriebene Leuchtvermögen uranhaltiger NaF-Schmelzen zur quantitativen Bestimmung geringer Uranmengen und ermittelten damit die Urankonzentration von Meerwasser. Zur Erregung der Fluorescenz diente eine konstant gespeiste UV-Lampe. Die Fluorescenzen wurden mit einem lichtstarken Spektrographen aufgenommen. Zur Auswertung der Schwärzungen wurde die kräftigste Bande gemessen und ihre Stärke durch Einschaltung auf den geradlinigen Teil der Schwärzungskurve ermittelt.

Nach J. Papish und L. E. Hoag[3]) zeigt Niob eine schwache uranähnliche Fluorescenz; nach F. Hernegger[4]) ist die Niobfluorescenz so schwach, daß sie die Fluorescenz des Urans nicht stört und deshalb vernachlässigt werden darf. Nach mündlicher Mitteilung von M. Haitinger zeigt das Niob im Haitingerschen Fluorescenzmikroskop keine Bandenentwicklung.

Josef Hoffmann[5]) benutzt die Fluorescenzstärke als Maß zur Beurteilung der Größenordnung von analytisch gefällten und gesammelten Uranspuren.

Mit Ausnahme der Arbeiten von F. Hecht[6]) und Mitarbeitern wurde zur Ermittlung von Uranspuren die Ammoniak-Ammoniumcarbonat-Methode benutzt.

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien Abt. IIa **144**, 217 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 50 (1937). — [2]) Journ. Opt. Soc. Americ. **12**, 449 (1926). — [3]) Proc. Nat. Acad. Sci. Washington **13**, 726 (1927); vgl. diese Ztschrft. **76**, 154 (1929). — [4]) Anz. d. Wien. Akad. d. Wissensch. vom 19. Januar 1933, S. 3. — [5]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien Abt. IIa **148**, 189 (1939). — [6]) Mikrochemie **12**, 193 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 142 (1933). — F. Hecht und H. Krafft-Ebing, Mikrochemie **15**, 39 (1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 431 (1936).

Mängel der Ammoniak-Ammoniumcarbonat-Methode.

Abgesehen davon, daß die Fällung von Uranspuren durch reinstes Ammoniak nur durch den Kunstgriff eines Mitreißverfahrens und wiederholte Fällung möglich ist, folgen dem Trennungsverfahren mit Ammoniumcarbonat: U, Th, Zn und Mn. Es wurde untersucht, welchen Einfluß die das Uran begleitenden Metallspuren auf die Leuchtstärke der mit Uran aktivierten Versuchsgläser nehmen.

Einfluß des Thoriums auf die Fluorescenz des Uranyl-Ions.

Nach gemeinsamer Beobachtung von Haitinger[1]) und Hoffmann werden ThO_2 und $Th(SO_4)_2$ von ultravioletten Strahlen zu einer schwach hellblauen Fluorescenz angeregt. Wurde 1 *g* NaF mit einer Lösung von $1{,}17 \times 10^{-4}$ *g* Th (in Form von $Th(NO_3)_4 \cdot 6\,H_2O$) in 1 *ccm* versetzt, die Mischung in Wasser gelöst, die Lösung eingedampft und der Eindampfrückstand schwach geglüht, so zeigten 25 *mg* schwere, gleichmäßig aktivierte Th-NaF-Gläser nach Anregung durch ultraviolette Strahlen eine gelbliche, uranähnliche Fluorescenz. Gemeinsame Beobachtungen von Haitinger und Hoffmann ließen Bandenentwicklungen nicht erkennen. Bei der Analyse beim Uran bleibende Thoriumspuren beeinträchtigen daher die Bandenausprägung der Uranylgläser nicht. Es war zu untersuchen, ob die Lichtstärke der Uranfluorescenz derart in Mitleidenschaft gezogen wird, daß die Leuchtstärke aktivierter U-NaF-Perlen kein brauchbares Maß für die Uranmengen ist.

Um ein Urteil über die Empfindlichkeit der Fluorescenzmethode zu bekommen, wurden Probegemische: a) mit überwiegenden Thoriummengen und b) mit der gegenüber dem Uran doppelten Menge Thorium untersucht. Gemeinsam mit Dr. B. Linke habe ich zunächst das Gemenge $1{,}17 \times 10^{-4}$ *g* Th, 1×10^{-6} *g* U und $2{,}34 \times 10$ *g* Fe nach der Ammoniak-Ammoniumcarbonat-Methode wiederholt gefällt, umgefällt und anschließend Uran+Thorium gemeinsam vom Eisen getrennt, wobei sich der Fluorescenzwert, auf Uran berechnet, zu 10^{-8} *g* U/25 *mg* ergab. Bei Anwendung von genau 1 *g* NaF wurden erfaßt: 40×10^{-8} *g* U $= 4 \times 10^{-7}$ *g* U, während 6×10^{-7} *g* U in Verlust gerieten. Beim Probegemisch 2×10^{-6} *g* Th und 10^{-6} *g* U ergaben sich nach Zusatz einiger Tropfen $FeCl_3$-Lösung etwa 2×10^{-8} *g*. Nach der Wiederholung des künstlichen Mitreißverfahrens lag die Fluorescenz bei etwa 10^{-9} *g* U. Hiermit waren summarisch ermittelt: $40\,(2 \times 10^{-8} + 0{,}1 \times 10^{-8}$ *g* U$) = 8{,}4 \times 10^{-7}$ *g* U. Es wurde auch diesmal nicht die gesamte Uranmenge 10^{-6} *g* U, sondern nur eine Menge von 10^{-6} *g* U $- 1{,}6 \times 10^{-7}$ *g* U erfaßt. Hieraus lassen sich nachstehende Folgerungen ziehen:

1. Die gelbe Thoriumfluorescenz addierte sich nicht zur gelben Uranylfluorescenz, was als möglich angesehen wurde.

[1]) Scientia pharm. (Monatsbeilage zu Pharm. Presse) **7**, 66 (1936).

2. Es gerieten auch unter Verwendung des Mitreißverfahrens noch geringe Bruchteile des Urans in Verlust.

Analytische Trennung des Zinks vom Uran.

Glührückstände von $ZnSO_4$, die im Platintiegel durch Glühen über der Gasflamme hergestellt werden, fluorescieren verschieden. Nicht restlos oxydierte weißliche Partikel leuchten im ultravioletten Licht infolge von Reflexwirkungen bläulich, oxydierte grünlichgelb. Haitinger[1]) beschreibt noch anders gefärbte Zinkoxyde.

Zinkoyd-Natriumfluorid-Gläser. Wird $1{,}6 \times 10^{-5}$ *g* Zn als $ZnSO_4$ analog wie bei einer Uranfällung und Urantrennung behandelt, der gelöste Anteil eingedampft und der Rückstand nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze mit 1 *g* NaF eingedampft und schwach geglüht, so verrät schon die talkähnliche Glätte des Gemisches, daß hier kein U-NaF-Gemenge vorliegt. Zur gleichmäßigen Verteilung dieses Gemenges benötigt man gegenüber einem analogen U-NaF-Gemenges etwa die dreifache Zeit. Bei Herstellung von 25 *mg* schweren NaF-Gläsern ist zu beobachten, daß der Schmelzfluß gelb erscheint, der beim Abkühlen mit einem zarten Elfenbeinton erstarrt, eine Erscheinung, die bei reinen, frisch hergestellten Urangläsern nicht eintritt. Von ultraviolettem Licht werden diese Gläser zu einer gelblichen, uranähnlichen Fluorescenz angeregt.

Überprüfung des Einflusses der Zinkfluorescenz auf die Uranylfluorescenz. Gemeinsam mit Dr. Linke habe ich versucht, ein flüssiges Probegemisch von $1{,}62 \times 10^{-5}$ *g* Zn und 1×10^{-6} *g* U in Gegenwart von 10^{-2} *g* Fe nach der Ammoniak-Ammoniumcarbonat-Methode zu analysieren, wobei sich ein Fluorescenzwert, nur auf Uran bezogen, von mehr als 10^{-6} *g* U ergab. Da Fluorescenzen oberhalb 10^{-6} *g* U nicht mehr dem Urangehalt proportional sind, müssen Gläser, deren Fluorescenzstärke größer als 10^{-6} *g* U ist, verdünnt werden. Nach einer neunfachen Verdünnung eines 25 *mg* schweren NaF-Glases, wodurch eine zehnfache Verdünnung erreicht worden war, entsprach der Fluorescenzwert 10^{-6}, d. h. die ursprüngliche Fluorescenz entsprach tatsächlich 10^{-5} *g* U. Daraus ergäbe sich rechnerisch eine Uranmenge 40×10^{-5} *g* U $= 4 \times 10^{-4}$ *g* U somit ein Wert, der vom tatsächlich vorhandenen um mehr als zwei Größenordnungen abweicht und eine Uranmenge vortäuscht, die nicht vorliegt. Dies besagt, daß Zink-Ionen unter allen Umständen vor der Uranfällung und Urantrennung ausgeschaltet werden müssen. Obgleich auch diesmal die talkähnliche Glätte des zu aktivierenden NaF-Gemisches sowie der zarte Elfenbeinton des Probeglases auffielen, somit Anzeichen einer fehlgegangenen Urantrennung vorlagen, war zu unter-

[1]) J. D'Ans, Ergänzungswerk I. Teil zur 8. Aufl. von Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Fluorescenzanalyse, S. 233 (1939).

suchen, ob sich die störende Zinkspur auch fluorescenzmikroskopisch anzeigte.

Störung der Uranylbandenprägung in Gegenwart von Zinkspuren. Nach gemeinsamer Beobachtung von Haitinger und Hoffmann zeigte das 25 *mg* schwere Probeglas von $1{,}62 \times 10^{-5}$ *g* Zn, 1×10^{-6} *g* U und 10^{-2} *g* Fe, das scheinbar einer Fluorescenz von 10^{-5} *g* entsprach, im Haitingerschen Fluorescenzmikroskop beim Vergleich mit einem Splitterchen Uranylnitrat nicht mehr die durch die dunklen Zwischenräume bedingte scharfe Kantenprägung. Hiermit ist ein Störungsvermögen von Zinkspuren aufgedeckt, das sich auch dann auswirken dürfte, wenn die kräftigste Uranylbande, wie üblich, als Maß zur Ermittlung der Urankonzentration gewählt wird.

Visuell wahrnehmbare Unterschiede zwischen zinkfreien und Zinkspurenenthaltenden Uranyl-Natriumfluorid-Gläsern. Zinkspuren enthaltende Uranyl-Natriumfluorid-Gläser zeigen nach entsprechender Einstrahlung deutliche Nachleucht-Erscheinungen, die reinen Uranylgläsern fehlen. Ihre Fluorescenz ist nicht nur brillanter, sondern auch auf ungleich größere Entfernung von der Strahlenquelle sichtbar. Durch Zinkspuren wird die sonst gelbe bis gelbgrünliche Fluorescenz des Uranyl-Ions gegen Weißlich bis Lichtgelb verändert.

Analytische Versuche, Zink von Uran zu trennen. Nach C. Mayr[1]) gelingt die Trennung in sulfatfreien Lösungen, nachdem man Chlor- und Nitrat-Ionen durch Natriumcarbonat neutralisiert hat, in schwach monochloressigsaurer, mit Natriumacetat gepufferter Lösung. Erfolgt das Einleiten von H_2S in mäßigem Strom bei 90°, so fällt Zink quantitativ aus.

Gemeinsam mit Dr. Linke angestellte Versuche, Zink- und Uranspuren quantitativ zu trennen.

Arbeitsgang. Es wurde $1{,}6 \times 10^{-5}$ *g* Zn + 10^{-3} *g* U, wie sonst, unter getrenntem Zusatz von $FeCl_3$, insgesamt 10^{-2} *g* Fe, mit reinstem Ammoniak gefällt, nachgefällt, umgefällt und wiederholt mit $(NH_4)_2CO_3$ getrennt. Die uranhaltigen Filtrate wurden eingedampft, von NH_4-Salzen befreit und der dunkelgrüne U-Rückstand sowie der stark zurücktretende weißliche Zinkbelag, der sich zu Beginn des Eindampfens an den höheren Stellen der Platinschale absetzte, mit einem Tropfen Salpetersäure (1:1) gelöst. Die verdünnte Lösung wurde mit 2 n-Na_2CO_3-Lösung auf den p_H-Wert 7,5 gebracht und mit je 0,25 *ccm* 2 n-$CH_2Cl.COOH$- und n-$CH_3.COONa$-Lösung versetzt. Es fiel erst nach 30 Min. bei der Temperatur des schwach erhitzten Wasserbades ein geringer Niederschlag aus, der, nach längerem Absitzen bei 100°, abfiltriert

[1]) Diese Ztschrft. **92**, 166 (1933). — Siehe ferner Edith Kroupa, Mikrochemie **27**, 1 (1939); vgl. diese Ztschrft. **122**, 221 (1941).

wurde. Der Niederschlag war schwach gelblich. Das Filtrat ergab nach Zusatz von 1 g NaF die Fluorescenz 10^{-6} g U, die nach 10facher Verdünnung mit NaF nunmehr 10^{-6} entsprach; die ursprüngliche Fluorescenz war somit zu 10^{-5} g U zu bewerten, woraus sich errechnet: 40×10^{-5} g U $= 4 \times 10^{-4}$ g U. Da der gefundene Uranwert nicht den tatsächlich in der Probemischung vorhandenen Uranmengen 10^{-3}, sondern 10^{-3} bis 6×10^{-4} g U entsprach, wurde der gelbstichige ZnS-Niederschlag daraufhin untersucht, ob die gelbe Färbung durch Zn- und S-Ionen oder möglicherweise durch Mitreißen geringer Uranspuren bedingt wird. Bei dreimalig mit dem ZnS-Niederschlag durchgeführter Trennungsoperation erbrachten die gesammelten Uranfiltrate einen Gesamtfluorescenzwert von schätzungsweise 1 bis 5×10^{-6} g U, welcher Wert bei 10facher Verdünnung scheinbar etwa 3×10^{-7} g U entsprach. Setzt man 3×10^{-6} g U in Rechnung, so ergibt sich die von ZnS mitgerissene Uranmenge zu $40 \times 3 \times 10^{-6} = 1{,}2 \times 10^{-4}$ g U. Es sind deshalb insgesamt nur $4 + 1{,}2 \times 10^{-4} = 5{,}2 \times 10^{-4}$ g U erfaßt worden, während 10^{-3} g U vorlagen; der Verlust betrug deshalb $4{,}8 \times 10^{-4}$ g U.

Beitrag zur analytischen Chemie des Galliums.

Von

Dr. Ekkehard Gastinger.

Aus dem Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

[Eingegangen am 1. Oktober 1943.]

A. Einleitung.

Die quantitative Bestimmung von Gallium neben Aluminium bereitet wegen der großen Ähnlichkeit im chemischen Verhalten dieser beiden Elemente gewisse Schwierigkeiten. In der nachstehenden Arbeit ist ein Verfahren beschrieben, das in verhältnismäßig einfacher Weise diese beiden Elemente nebeneinander zu bestimmen gestattet. Es beruht auf der Tatsache, daß Gallium ebenso wie einige andere Metalle, so z. B. Cu, Ti, V, Fe und Hg mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin in mineralsaurer Lösung stabile Innerkomplexsalze liefert[1]), während die Metallkomplexe des o-Oxychinolins nur in acetatgepufferter oder tartrathaltiger ammoniakalischer Lösung beständig sind.

[1]) Richard Berg, Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 208 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 433 (1934); ferner: Richard Berg und H. Küstenmacher, Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 215 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 434 (1934). —

B. Die Bestimmung von Gallium.

1. Allgemeine Bemerkungen und Eigenschaften des Reagenses.

Nach R. Berg und H. Küstenmacher[1]) geschieht die Fällung mit Dibromoxychinolin in einer heißen, schwach mineralsauren, acetonhaltigen Lösung mit einer 1%igen warmen Lösung des Reagenses in Aceton. Dabei ist die Menge der Säure, des Reagenses und des Acetonzusatzes so zu bemessen, daß nach beendeter Fällung bei einem Gesamtvolumen von 200—250 *ccm* der Säuregehalt einer Normalität von 0,05—0,0125 entspricht und die Lösung 20—30 Vol.-% Aceton enthält. Das Reagens muß in geringem Überschuß vorliegen. Man erhitzt dann noch einige Minuten zum Sieden, filtriert schnell durch einen Glastiegel (Schott G4) und trocknet bei 120—140° bis zur Gewichtskonstanz. Als nach dieser von Berg stammenden Vorschrift Galliumbestimmungen durchgeführt wurden, zeigte sich, daß die Werte alle zu hoch waren. Es war also zum Teil das Fällungsmittel mit ausgefallen. Daher erwies es sich als notwendig, die Löslichkeit des Reagenses näher zu studieren. Nach Berg und Küstenmacher[2]) lösen 100 *ccm* Aceton 1 *g* Reagens beim Siedepunkt des Acetons. In Wasser ist die Löslichkeit sehr gering. In 100 *ccm* eines Gemisches aus Wasser, Aceton und Säure[3]), entsprechend einer Konzentration von 25—30% Aceton und einer Normalität von 0,05 bis 0,025 an Salz- oder Salpetersäure, lösen sich 30—35 *mg* Dibromoxychinolin. Durch eigene Versuche konnten diese Angaben bestätigt werden. Dabei hat die Säuremenge keinen besonderen Einfluß. Jedenfalls unterscheiden sich die Löslichkeiten bei Säurekonzentrationen von 0,02 n bis 0,08 n nicht merklich. Dagegen steigt die Löslichkeit mit dem Acetongehalt. Die oben gemachten Angaben beziehen sich auf Temperaturen von 50—60° C; sinkt die Temperatur etwas darunter, so beginnt sofort Dibromoxin auszufallen. Bei 20° C sind in dem Gemisch nur höchstens 10 *mg* des Reagenses löslich. Auch in kaltem Aceton ist die Löslichkeit des Dibromoxychinolins verhältnismäßig gering. Läßt man eine 1%ige warme, acetonige Lösung des Reagenses auf 20° erkalten, so fällt Dibromoxychinolin wieder aus und die Lösung ist dann etwa 0,4%ig. Genauere Bestimmungen zeigten, daß die kalt gesättigte acetonige Lösung des Reagenses 3,9 *mg* desselben je *ccm* bei Zimmertemperatur (20° C) enthält. Aus dieser verhältnismäßig geringen Löslichkeit ergibt sich folgendes: Ein zu großer Überschuß des Reagenses muß strengstens vermieden werden. Daher können genaue Bestimmungen nur durchgeführt werden, wenn die Menge des zu fällenden Metalls annähernd bekannt ist. Die Temperatur ist während des Fällungsvorganges immer zwischen 50 und

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 217 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 434 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 217 (1932). — [3]) Meist verwendet man Salzsäure.

60° C zu halten, um ein Ausfallen des Niederschlages zu vermeiden. Bei Beachtung dieses Umstandes konnten mit Dibromoxin richtige Bestimmungen durchgeführt werden. Der Gebrauch dieses Reagenses ist also nicht so einfach wie der des o-Oxychinolins.

2. Eigenschaften des Galliumkomplexes des Dibromoxychinolins.

5,7-Dibrom-8-oxychinolin bildet mit Gallium ein hellgelbes Komplexsalz, das sich in der Wärme in feinkrystalliner Form abscheidet und gut filtrierbar ist. Die Löslichkeit des Salzes in der acetonhaltigen, verdünnten Mineralsäure ist sehr gering, so daß das Fällungsvolumen kaum von Einfluß ist, so lange es in mäßigen Grenzen gehalten wird. Dies beweisen folgende Versuche:

In einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Aceton wurden die gleichen Mengen Galliumchloridlösung mit der berechneten Menge acetoniger 1%iger Reagenslösung gefällt, und zwar nach der von Berg und Küstenmacher[1]) angegebenen Methodik so, daß die Lösung nach vollendeter Fällung 30 Vol.-% Aceton enthielt und bezüglich der Salzsäurekonzentration 0,06 n war. Alle Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten, nur das Fällungsvolumen wurde geändert. In Tabelle I sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Fällungsvolumen *ccm*	Angewendete Ga-Menge *mg*	Galliumoxinat gefunden *mg*	Galliumoxinat berechnet *mg*
1	100	8,3	116,2	116,2
2	200	8,3	115,7	116,2
3	300	8,3	115,8	116,2
4	400	8,3	113,5	116,2

Man ersieht aus diesen Ergebnissen, daß der Einfluß des Fällungsvolumens sehr klein ist. Am besten arbeitet man mit einer Ga-Konzentration von 0,1 *mg/ccm*. Man kann aber noch darunter gehen bis 0,03 *mg/ccm*. Der Galliumkomplex ist — wie Versuche zeigten — in einem Gemisch gleicher Raumteile konz. Salzsäure und Alkohol in der Kälte leicht löslich.

3. Ausführung der Fällung.

Die Angaben von Berg[2]) und die eigenen Versuche führten zu

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 217 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 434 (1934.) — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 208 (1932), sowie Richard Berg und H. Küstenmacher, Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 215 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 433, 434 (1934).

folgenden allgemeinen Festlegungen, die für die Fällungen aller mit Dibromoxin in mineralsaurer Lösung bestimmbaren Metalle gelten:

a) Die Gefahr des Ausfallens des Fällungsmittels sinkt mit steigendem Acetongehalt der Lösung. Dabei steigt aber die Löslichkeit des Galliumdibromoxinates. Am besten wendet man so viel Aceton an, daß die Lösung nach vollendeter Fällung (also nach Zusatz der acetonigen Reagenslösung) 30 Vol.-% Aceton enthält.

b) Da die Methode vor allem zur Bestimmung von Gallium neben Aluminium verwendet werden soll, ist es zweckmäßig, bei möglichst hohen Säurekonzentrationen zu arbeiten, um das Mitfällen von Aluminium möglichst herabzudrücken. Dabei steigt allerdings die Löslichkeit der Galliumfällung. Am besten wählt man in dem vorliegenden Falle die Konzentration der Säure so, daß die Lösung nach vollendeter Fällung 0,06 n an Säure ist.

In der Praxis wird man immer Lösungen mit unbekannter, meist aber höherer Konzentration haben, so daß es notwendig erscheint, zunächst in einem gemessenen Teil der Lösung die freie Säure zu bestimmen, was am besten durch Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Oxalat-Ion mit Phenolphthalein als Indikator geschieht[1]). Man kann dann die freie Säure mit NaOH oder NH_3 neutralisieren, bekommt dadurch allerdings unter Umständen viel Fremdsalze in die Lösung. Diese bewirken eine starke Herabsetzung der Löslichkeit des Dibromoxins, so daß in solchen Lösungen das Ausfällen des Reagensüberschusses kaum zu vermeiden ist. Man muß dann auf jeden Fall den Oxinatniederschlag verglühen (siehe später) oder die zu analysierende Lösung vorher auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfen und so die überschüssige Säure vertreiben.

c) Die Verwendung der acetonigen 1%igen Reagenslösung ist unpraktisch, weil sie immer warm gehalten werden muß, damit das Reagens nicht ausfällt. Es ist besser, eine kalte, gesättigte Lösung des Reagenses zu verwenden, wie man sie durch Auflösen von 3 *g* Dibromoxin in 1000 *ccm* Aceton erhält. Die Lösung ist dann 0,3%ig und bestimmt haltbar.

Die Zusammensetzung des Gallium-Innerkomplexsalzes entspricht der Formel $(C_9H_4Br_2NO)_3Ga$, das Salz enthält also 7,15% Ga. Der Umrechnungsfaktor von Galliumdibromoxinat auf Ca liegt also sehr günstig, 1 *mg* Ga gibt 14,00 *mg* Galliumdibromoxinat.

Die Galliumkonzentration soll 0,03 *mg/ccm* nicht unterschreiten, nach vollendeter Fällung dürfen höchstens noch 35 *mg* Reagens in 100 *ccm* Lösung vorhanden sein, sonst ist ein Ausfallen des Reagenses auch beim

[1]) Fr. L. Hahn und E. Hartleb, diese Ztschrft. 71, 225 (1927); siehe ferner: R. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Band III, S. 344 (1942), wo weitere Angaben zu finden sind.

Arbeiten in der Siedehitze nicht zu vermeiden. Wenn man ferner bedenkt, daß man aus praktischen Gründen kaum über ein Fällungsvolumen von 300 *ccm* hinausgehen kann, so kann man höchstens 100 *ccm* Reagenslösung anwenden und damit maximal 20 *mg* Ga fällen.

d) Die Fällung geschieht in Siedehitze, es muß rasch filtriert und dabei die Lösung auf mindestens 50° gehalten werden, um das Ausfallen des Reagenses zu verhindern. Filtriert wird am besten durch Glasfiltertiegel G 4 von Schott, gewaschen wird mit heißer 0,04 n-Salzsäure, die 20 Vol.-% Aceton enthält, dann mit reinem heißen Wasser; der Niederschlag wird bei 140° C getrocknet.

Aus den eben geschilderten Fällungsbedingungen geht hervor, daß man nur kleinere Mengen Gallium fällen kann, die außerdem ungefähr bekannt sein müssen, sonst ist die für das Gelingen der Bestimmung notwendige gegenseitige Abstimmung von Fällungsvolumen, Säure-, Aceton- und Reagensmenge nicht möglich. Das ist für die Praxis kein Nachteil. Denn Gallium kommt z. B. fast in jedem technischen Aluminium[1]) vor, ferner ist es in allen Zinkblenden enthalten[2]), allerdings in sehr kleinen Konzentrationen, so daß praktisch immer die Aufgabe vorliegen wird, Gallium in kleinen Mengen neben großen Mengen Fremdmetallen zu bestimmen. Die außerordentlich geringe Löslichkeit und der günstige Umrechnungsfaktor lassen das Reagens besonders geeignet für die Mikroanalyse erscheinen[3]).

Es wurden nun mit verschiedenen Galliummengen Fällungen durchgeführt. Dabei wurde eine kalt gesättigte Lösung des Reagenses in Aceton in geringem Überschuß verwendet. (Die übrigen Versuchsbedingungen siehe oben.) Tabelle II (S. 378) gibt die Resultate wieder.

Das bei diesen und den folgenden Versuchen verwendete Gallium stammte von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall und war 99,99%ig. Durch Auflösen einer genau gewogenen Menge in Salzsäure p. a. von Merck wurde eine Galliumchloridlösung hergestellt, von der 1 *ccm* 0,187 *mg* Ga enthielt.

Das 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin war ein Präparat p. a. der Firma E. Merck-Darmstadt. Aceton war gewöhnliches technisches Produkt, durch Kochen über $KMnO_4$ und Abdestillieren besonders gereinigt.

Es muß nochmals mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß auch während des Filtrierens die Lösung fast am Sieden erhalten werden muß, um das Mitausfallen des Reagenses zu verhindern. Wie Tabelle II

[1]) Walther Gerlach und Else Riedl, Ber. Bayr. Akad. Wissensch. 1933, S. 227; vgl. diese Ztschrft. 104, 207 (1936). — [2]) J. Papish und C. B. Stilson, Americ. Mineralogist 15, 521, 523, 527 (1930); siehe auch Gmelin, Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Sytem-Nr. 36, Gallium, S. 2—8 (1940); ferner E. Einecke, Das Gallium, S. 17—23 (1937). — [3]) F. Hecht und J. Donau, Anorgan. Mikrogewichtsanalyse, S. 58 (1940).

Tabelle II.

Angewendete Menge Ga: 1,87—18,73 *mg*.

Versuch Nr.	Volumen *ccm*	Reagens-Lösung *ccm*	Galliumoxinat Auswage berechnet *mg*	Galliumoxinat Auswage gefunden *mg*	Überschüssige Menge Dibromoxin in 100 *ccm* Lösung *mg*
1	100	7	26,2	26,4	3,0
2	100	6,5	26,2	26,3	0,9
3	100	6,5	26,2	26,1	0,9
4	100	10	26,2	26,4	14,5
5	100	10	26,2	26,6	14,5
6	100	10	26,2	26,2	14,5
7	200	13	52,4	52,0	0,9
8	200	13	52,4	52,9	0,9
9	200	18	52,4	52,9	10,7
10	200	18	52,4	52,6	10,7
11	200	18	63,7	64,7	5,4
12	200	33	131,0	131,1	3,2
13	300	35	131,0	131,6	4,7
14	300	49	131,0	131,1	23,0
15	300	49	131,0	131,9	23,0
16	300	53	131,0	131,4	28,2
17	300	65	262,5	262,8	3,0

zeigt, sind die meisten Werte dessenungeachtet noch etwas zu hoch. Je kleiner die zu bestimmenden Galliummengen sind, um so besser werden die Bestimmungen. Denn dann kommt man mit ganz geringen Reagensmengen aus und braucht wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes mit dem Fällungsvolumen nicht allzuweit herunter zu gehen. Resultate von Bestimmungen kleiner Ga-Mengen sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III.

Versuch Nr.	Angewendete Ga-Menge *ccm*	Galliumoxinat Auswage berechnet *mg*	Galliumoxinat Auswage gefunden *mg*	Überschüssige Menge Dibromoxin in 100 *ccm* Lösung *mg*
1	0,187	2,62	2,65	17,1
2	0,187	2,62	2,67	17,1
3	0,375	5,25	5,25	14,6
4	0,375	5,25	5,25	14,6
5	0,562	7,87	7,87	12,2
6	0,562	7,87	7,88	12,2

Bei diesen Versuchen wurden 0,187—0,562 *mg* Ga in 100 *ccm* Lösung gefällt. Die Menge der Reagenslösung betrug immer 5 *ccm*, das ent-

spricht gerade 15—20 *mg* Reagens. Diese Menge ist jedenfalls in 100 *ccm* Aceton-Salzsäure-Gemisch bei Siedehitze in Lösung zu halten. Die Wägungen wurden auf der Halbmikrowaage unter Benutzung entsprechend kleiner Glasfiltertiegel G 4 von Schott durchgeführt.

Am besten ist es also, Galliummengen bis maximal 0,6 *mg* zu bestimmen, wenn man noch größere Anforderungen an die Genauigkeit stellt.

4. Die Bestimmung von Gallium neben Aluminium.

Versuche zeigten, daß in dem Aceton-Salzsäure-Gemisch praktisch kein Aluminium von dem Galliumkomplex bzw. auch von dem etwa ausfallenden Dibromoxychinolin mitgerissen wird. Es war daher zu erwarten, daß man selbst bei hohen Al-Konzentrationen noch kleine Ga-Mengen bestimmen kann. Die Resultate diesbezüglicher Versuche sind in Tabelle IV zusammengestellt. Bei diesen Versuchen wurde eine $AlCl_3$-

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Angewendete Ga-Menge *mg*	Verhältnis Ga : Al	Galliumoxinat Auswage berechnet *mg*	Galliumoxinat Auswage gefunden *mg*
1	0,187	1:1	2,62	2,65
2	0,187	1:1	2,62	2,60
3	0,187	1:10	2,62	2,62
4	0,187	1:10	2,62	2,65
5	0,187	1:100	2,62	2,65
6	0,187	1:100	2,62	2,65
7	0,562	1:1	7,87	7,85
8	0,562	1:1	7,87	7,89
9	0,562	1:10	7,87	7,85
10	0,562	1:10	7,87	7,85
11	0,562	1:100	7,87	7,85
12	0,562	1:1000	7,87	7,82
13	1,87	1:1	26,2	26,3
14	1,87	1:1	26,2	25,9
15	1,87	1:10	26,2	26,2
16	1,87	1:10	26,2	26,2
17	1,87	1:100	26,2	26,8
18	3,74	1:1	52,9	52,1
19	3,74	1:1	52,9	53,4
20	3,74	1:10	52,9	52,9
21	3,74	1:10	52,9	52,2
22	3,74	1:10	52,9	52,3
23	3,74	1:100	52,9	52,8
24	9,35	1:10	131,0	132,0

Lösung verwendet, die durch Auflösen von Reinstaluminium aus dem Aluminiumwerk Bitterfeld mit 99,99% Al in Salzsäure p. a. von der Firma E. Merck-Darmstadt hergestellt war. Ga wurde unter den früher angegebenen Versuchsbedingungen gefällt. Die angewendeten Mengen Ga und Al wurden variiert von einem Verhältnis Ga:Al = 1:1 bis zu 1:1000.

Die Versuche zeigen, daß Gallium neben Aluminium, selbst wenn dieses in 1000facher Menge vorliegt, sehr gut bestimmbar ist.

5. Bestimmung von Gallium durch Fällen mit Dibromoxychinolin und Verglühen des Niederschlages.

W. Geilmann und F. W. Wrigge[1]) haben festgestellt, daß eine gravimetrische Bestimmung durch Verglühen des Galliumoxinates selbst unter Zusatz von Oxalsäure wegen der Flüchtigkeit des Komplexes nicht durchführbar ist. Versuche in dieser Richtung mit dem Galliumkomplex des Dibromoxychinolins zeigten, daß dieser Komplex unter Zusatz von wasserfreier Oxalsäure zu Ga_2O_3 verglüht werden kann.

Tabelle V.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Ga_2O_3 *mg*	Gefundene Menge Ga_2O_3 *mg*
1	25,2	24,6
2	25,2	25,2
3	25,2	25,6
4	25,2	25,7
5	25,2	25,2
6	25,2	25,0

Die wie bisher erzeugte Fällung wurde auf ein Blaubandfilter abfiltriert, dann in einem gewogenen Berliner Tiegel vorsichtig verascht, nachdem vorher das Filter mit etwa 3 *g* wasserfreier Oxalsäure bedeckt worden war. Die Resultate zeigt Tabelle V.

Das Verglühen ist zwar wegen der stärkeren Kohlenstoffabscheidung etwas langwierig und die Werte fallen leicht etwas zu hoch aus, weil der Kohlenstoff nur durch langes Erhitzen vollständig verbrannt wird. Doch hat man dadurch den Vorteil, die Gefahr beseitigt zu haben, die der Methode durch Mitausfällen des Reagenses droht. Da der Niederschlag bzw. das Fällungsmittel praktisch kein Aluminium mitreißt, kann man also Galliumbestimmungen neben Aluminium durch Verglühen des Dibromoxinat-Niederschlages ohne weiteres ausführen.

6. Der Einfluß verschiedener Säuren sowie die Fällung von Eisen.

Oxalsäure verhindert die Galliumfällung, dagegen sind Weinsäure, Malonsäure und Citronensäure ohne Einfluß. Gallium verhält sich also

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 133 (1932); vgl. diese Ztschrft. **98**, 431 (1934).

in dieser Beziehung wie Eisen[1]). Es ist ferner vorteilhaft, nur in salzsaurer, nicht aber in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung zu arbeiten, weil in diesen die Löslichkeit des Dibromoxins noch geringer und das Ausfallen von Fällungsmittel kaum zu verhindern ist. Kann man das Arbeiten in diesen Medien nicht vermeiden, so ist der Niederschlag jedenfalls zu verglühen.

Die für die Bestimmung von Gallium festgelegten Versuchsbedingungen gelten für die Fällung aller Metalle, die mit Dibromoxin in Mineralsäure beständige Komplexe liefern.

Tabelle VI gibt die Resultate einer Versuchsreihe wieder, die mit Eisen nach denselben Vorschriften wie für Gallium durchgeführt wurde.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	Volumen *ccm*	Reagenslösung *ccm*	Eisendibromoxinat-Auswage berechnet *mg*	Eisendibromoxinat-Auswage gefunden *mg*	Überschüssige Menge Dibromoxin in 100 *mg* Lösung *ccm*
1	100	5	0,98	1,02	19,4
2	100	5	1,96	1,91	17,6
3	100	5	4,89	4,95	14,8
4	100	8	19,6	19,2	12,6
5	100	20	48,9	48,8	31,6
6	200	40	98,5	97,8	31,6

Tabelle VII.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Fe *mg*	Verhältnis Fe : Al	Eisendibromoxinat Auswage berechnet *mg*	Eisendibromoxinat Auswage gefunden *mg*
1	0,57	1 : 1	9,8	9,7
2	1,14	1 : 1	19,6	19,2
3	2,85	1 : 1	48,9	48,5
4	0,06	1 : 10	0,98	1,00
5	0,57	1 : 10	9,8	9,8
6	0,11	1 : 10	1,96	1,95
7	0,29	1 : 10	4,90	4,96
8	1,14	1 : 10	19,6	19,2
9	2,85	1 : 10	48,9	49,1
10	0,06	1 : 100	0,98	0,99
11	0,11	1 : 100	1,96	1,98
12	0,29	1 : 100	4,90	4,85
13	0,06	1 : 1000	0,98	0,95
14	0,29	1 : 1000	4,90	4,80

[1]) Richard Berg und H. Küstenmacher, Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 215 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 434 (1934).

Die bei diesen Versuchen verwendete EisenIII-chlorid-Lösung wurde durch Auflösen von $FeCl_3 . 6 H_2O$ von Merck p. a. in 0,01 n-Salzsäure dargestellt. Man nimmt am besten etwa 10—50% Überschuß an Reagens über die berechnete Menge. Bei den nachfolgenden Versuchen betrug der Überschuß an Reagens 50%. Die Fällungen wurden in salzsaurer Lösung vorgenommen.

Die Resultate sind nicht so gut wie bei Gallium, aber immer noch brauchbar. In Tabelle VII (S. 381) sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Fe-Al-Trennung mit Dibromoxin zusammengestellt.

C. Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß Gallium mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin einen in verdünnten Mineralsäuren beständigen Komplex bildet.

2. Es wurde eine Fällungsvorschrift für Gallium mit Dibromoxin ausgearbeitet.

3. Es wurde mit der gewonnenen Fällungsvorschrift eine Reihe von Gallium- und Eisenbestimmungen, besonders neben Aluminium durchgeführt.

Darmstadt, den 29. September 1943.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Meßapparate. Die technischen Meß-, Kontroll- und Regelgeräte auf der Achema 1937 hat P. Gmelin[1]) besprochen. Hinsichtlich der zahlreichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Einen Piezometerring haben C. P. Baker und A. J. Komich[2]) beschrieben. Das verbesserte Piezometer besteht aus zwei Reduziermuffen, einem kurzen Rohrstück und einem am einen Ende mit Gewinde versehenen Rohrstückchen zum Anschluß an das Manometer. Der Apparat ist aus Teilen, die überall im Handel erhältlich sind, leicht zusammenzusetzen und ist erfolgreich zur Messung des Reibungsverlustes in Rohrleitungen verwendet worden.

Einen Sedimentographen hat H. Sauer[3]) empfohlen. Das Instrument dient zur Feststellung der tatsächlichen Körnungskennlinien von Mehlen mittels optischer Messung der Konzentration nach der Reflexionsmethode nach M. Witte[4]). Da jedoch die Größe der Lichtabsorption

[1]) Chem. Fabrik **10**, 109 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 533 (1937). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **80**, 287 (1937). — [4]) Mühlenlaboratorium **6**, 33 (1936).

einer Suspension von der Lichtabsorption der festen und flüssigen Phase abhängt (je nachdem ob die eine weiß oder schwarz, die andere durchsichtig, durchscheinend oder undurchscheinend ist), so stellt sich eine bestimmte Funktion der Lichtabsorption der Suspension zur Konzentration der festen Phase ein. Die Lichtabsorption ist aber nicht nur von der Konzentration, sondern noch mehr oder weniger von deren Dispergierung abhängig. W. Hoffmann[1]) benutzt die Methode zur Feinheitsbestimmung von Erzaufbereitungen, der Verfasser zusammen mit W. Gründer[2]) bei Kohlenstaub, Zement und Schwerspat. Man hat dann Eichkurven: Lichtabsorption-Teilchengröße und Eichkurven: Lichtabsorption-Konzentration in Anwendung zu bringen und ist durch Vereinigung beider Kurven in der Lage, die tatsächliche Konzentration anzugeben. Dabei ist noch auf die Sinkgeschwindigkeit Rücksicht zu nehmen. Der Verfasser vergleicht die Ergebnisse mit denen des Pipettenverfahrens und stellt fest, daß die Feinheitsermittlung nach W. Hoffmann (Schattengröße) sich für dunkle undurchsichtige Substanzen eignet, für helle durchscheinende Substanzen der Sedimentograph.

Ein neues Sedimentometer, das E. Szinger und L. Weil[3]) zur Entnahme von Sedimentationsproben aus verschiedenen Ebenen des Sedimentierrohres geschaffen haben, ist von E. Szinger[4]) ausführlich beschrieben worden. Er schildert die bisherigen Anwendungen, die einen Fehler unter 0,5% ergeben.

Ein neuer Typ eines Quecksilbermanometers ist von C. Remor[5]) beschrieben worden. Das Manometer besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Manometer und einem sog. Drucküberträger, der mit dem Manometer verbunden ist. Der Drucküberträger wird vor der Messung durch einen Hahn mit der Außenluft in Verbindung gebracht und die am Manometer befindliche bewegliche Skala auf Null eingestellt; dann wird die Verbindung nach der Außenluft abgeschlossen und Verbindung nach dem Gefäß hergestellt, in dem der Druck gemessen werden soll. An der Manometerskala kann dann direkt der Druck in kg/qcm und zugleich der Siedepunkt des bei diesem Druck siedenden Wassers abgelesen werden.

Ein elektrisches Quecksilberdifferentialmanometer für hohen Druck hat N. P. Kurin[6]) konstruiert. Bei diesem Instrument erfolgt die Beobachtung an den Quecksilbermenisken mit Hilfe von Stahlkontakten, die mit der Stromquelle und den Birnen verbunden sind und durch das infolge der Druckdifferenz ansteigende Quecksilber geschlossen werden. Das Manometer eignet sich zur Bestimmung von Druckdifferenzen bei niedrigen und hohen (150—200 Atm. und mehr) Drucken.

Einen Apparat für automatische Messung der Sorptionsgröße und -geschwindigkeit besteht nach K. W. Tschmutow und

[1]) Metall u. Erz **29**, 520 (1932). — [2]) W. Gründer und H. Sauer, Kolloid-Ztschrft. **79**, 257 (1937). — [3]) Tonind. Ztg. **61**, 565 (1937). — [4]) Chem. Obzor **13**, 10 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1450 (1938). — [5]) Ind. saccarif. ital. **30**, 518 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1831 (1938). — [6]) Journ. techn. Physik (russ.) **6**, 1944 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 375 (1938).

W. S. Frolow[1]) im Prinzip darin, daß der Ausschlag einer Sorptionswaage photographisch registriert wird.

Ein sich selbsttätig füllendes Pyknometer hat G. F. Hennion[2]) angegeben. Das Pyknometer, Abb. 51, hat bei A eine capillare Öffnung von etwa 0,75 *mm* Durchmesser, bei D beträgt der Durchmesser 2 *mm*, die Kugel bei F ist von der Biegung bei F bis zur Marke etwa 3 *cm* lang. Zum Füllen hält man das Pyknometer bei F mit Daumen und Zeigefinger, verschließt die Öffnung bei G mit dem Zeigefinger, taucht die Spitze A nahe der Oberfläche der Flüssigkeit, deren Dichte zu bestimmen ist und die sich in einem Tiegel oder Becherglas befindet, ein und nimmt dann den Finger von der Öffnung bei G weg; so füllt sich das Pyknometer von selbst durch das capillare Aufsteigen der Flüssigkeit bei A und Überfließen bei B. Hat die Flüssigkeit die Marke erreicht, so verschließt man wieder bei G, zieht A aus der Flüssigkeit, wischt die capillare Spitze ab, schüttelt das Pyknometer leicht, um die Flüssigkeit von AB wegzuziehen, hängt in einer Waage auf und wägt. Bei Bedarf kann man das Pyknometer über die Marke hinaus füllen, in einem Bad von konstanter Temperatur bis zur gewünschten Temperatur aufhängen und dann die überschüssige Flüssigkeit bei A in üblicher Weise abziehen. Der capillare Teil der Röhre bei AB muß sich nach beiden Seiten der Krümmung bei B erstrecken; eine zu enge Capillare verursacht zu langes Füllen. Das Rohr bei D soll nicht weiter als 2 *mm* sein, da sonst leicht Luftblasen entstehen, indem der absteigende Flüssigkeitsfaden abreißt. Natürlich muß das Pyknometer vor dem Gebrauch gereinigt und getrocknet sein. Ein kleiner Flüssigkeitsrest bei E kann das Aufsteigen der Flüssigkeit bei A verhindern. — Der Verfasser hat solche Pyknometer in Abmessungen von 0,75 bis zu 10 *ccm* hergestellt und damit die Dichte von organischen Flüssigkeiten bestimmt. — Ein feiner Draht, der bei C und F angebunden wird, kann zum Aufhängen an der Waage dienen.

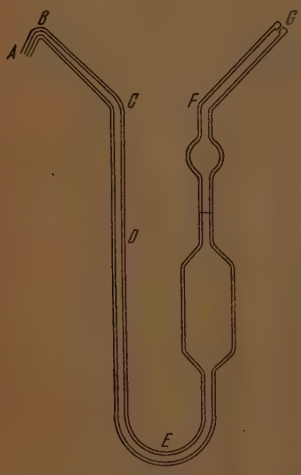


Abb. 51.

Ein direkt anzeigendes Membranvakuumeter mit hoher Empfindlichkeit hat C. Brinkmann[3]) konstruiert. Das quecksilberfreie Instrument beruht auf der Durchbiegung einer Membran und zeigt den gemessenen Druck unmittelbar elektrisch an. Der Meßbereich liegt zwischen 760 und 10^{-2} Torr, kann aber gegebenenfalls bis auf 10^{-3} Torr

[1]) Chem. Journ. Ser. B Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1555 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3949 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 479 (1937). — [3]) Arch. Electrotechn. **32**, 59 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2589 (1938).

erweitert werden. Die Empfindlichkeit kann dem jeweiligen Bedürfnis entsprechend in jedem beliebigen Bereich bis auf 10^{-2} Torr erhöht werden.

Ein leicht kalibrierbares Laboratoriumsgerät zur Messung von Dampfmengen hat K. Holowiecki[1]) beschrieben.

Eine vereinfachte und tragbare Mc Leod-Meßvorrichtung hat E. W. Flosdorf[2]) konstruiert. Das Gerät kann mittels einer besonderen Vorrichtung sehr leicht um seine Achse gedreht werden, so daß es rasch und mühelos aus der Ablese- in die Meßstellung und zurück gebracht werden kann. Abbildungen und Beschreibung des Baues und der Handhabung sind im Original einzusehen.

Ein Torsionsmanometer zum Messen der Kraft eines Molekularstrahles beschreiben M. J. Copley und V. Deitz[3]). Mit Hilfe des beschriebenen Gerätes werden die Dampfdrucke von Kaliumchlorid- und Caesiumjodidkrystallen bei 800—950° Kelvin gemessen. Die Methode liefert ebenso gute Werte wie andere Methoden. Das Manometer ist im Original ausführlich beschrieben und abgebildet. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. F. Neumüller.

Stahl und Eisen. Zur Bestimmung der im Stahl enthaltenen Einzeloxyde wandte L. Reeve[4]) ein fraktionierendes Heißextraktionsverfahren an. T. Swinden, W. W. Stevenson und G. E. Speight[5]) fanden bei Fortsetzung der Versuche nach diesem Verfahren, daß der in einer Anzahl von Stählen gefundene Gehalt an Gesamtsauerstoff mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten übereinstimmt. Die Übereinstimmung der nach der Methode von Reeve gefundenen Werte mit den durch Rückstandanalyse gefundenen Zahlen ist von der gleichen Größenordnung wie die Übereinstimmung zwischen den nach verschiedenen rückstandsanalytischen Verfahren erhaltenen Werten. Eine Ausnahme hiervon macht nur die ManganII-oxyd-Fraktion. Als Fraktioniertemperaturen werden angegeben: 1100° für EisenII-oxyd, 1180° für ManganII-oxyd, 1340° für Siliciumoxyd und 1650° für Aluminiumoxyd.

H. A. Sloman[6]) befaßt sich mit der Prüfung einer Einrichtung zur Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Stahl nach der Heißextraktionsmethode. Es findet nach dieser Methode eine vollständige Reduktion aller Oxyde statt. Die Entgasungstemperaturen liegen teilweise bei 2400°. Als Leerwerte für 1550° werden 0,005 *ccm* je Stunde angegeben. Der Stickstoffgehalt kann, wie Kontroll-

---

[1]) Przemysl Chem. **21**, 297 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2589 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 534 (1938). — [3]) Rev. sci. Instruments **8**, 314 (1937). — [4]) Trans. Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. **113**, 82 (1934). — [5]) Iron steel inst. spec. Rep. **25**, 63 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5015 (1939). — [6]) Iron steel inst. spec. Rep. **25**, 43 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 179 (1939).

versuche auf „chemischem" Wege ergaben, nach der angegebenen Methode ebenfalls mit sehr großer Genauigkeit festgestellt werden. Auch zur Wasserstoffbestimmung kann die Methode mit Erfolg herangezogen werden. Ferner wird das Verfahren angewendet zur Bestimmung des Sauerstoffs bei angelassenen Eisenoberflächen. Für Carbonyleisen, das $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 225° angelassen worden war, ergab sich ein Sauerstoffgehalt von $2{,}64 \cdot 10^{-6}$ *g* je Quadratzentimeter Oberfläche. Der gleiche Versuch ergab bei einem besonders sauerstoffarmen Reineisen $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ *g* Sauerstoff je Quadratzentimeter Oberfläche nach $1\frac{1}{4}$stündigem Anlassen bei 275°. Mit den auf gravimetrischem Wege erhaltenen Werten stehen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung.

Bezüglich der apparativen Einrichtungen für die Heißextraktionsverfahren liefert F. Willems[1]) einen Beitrag durch die Anbringung eines „Schleusenhahnes" in der Beschickungsvorrichtung. Der „Schleusenhahn" ist so konstruiert, daß die durch ihn hindurchgebrachten Proben nicht mit dem Hahnfett in Berührung kommen können. Außerdem können durch geeignete Vorrichtungen wie z. B. Doppelbeschickungsrohre oder „Hörner" in denselben die Proben während des Betriebes des Ofens unter Hochvakuum eingesetzt, ausgetauscht oder ausgesondert werden. Es ist also nicht mehr nötig, jeweils erst die Proben einzusetzen und dann erst den Ofen auf Vakuum zu bringen, den Tiegel zu entgasen und den Leerwert auf ein Mindestmaß zu bringen.

N. Gray und M. C. Sanders[2]) bestimmen den gesamten Sauerstoff in Stahl durch Zusammenschmelzen von 10 *g* Stahl mit 14 *g* Aluminium und Feststellen des gebildeten Aluminiumoxydes. Der Schmelztiegel besteht aus Elektrographit. Nach dem Lösen der Schmelze in im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salzsäure wird die Lösung mit 40 *ccm* konz. Salpetersäure oxydiert und filtriert. Der Niederschlag wird zur Entfernung der mit abgeschiedenen Kieselsäure zunächst mit 3%iger Sodalösung und anschließend mit verdünnter Salzsäure und warmem Wasser ausgewaschen. Die nach diesem Aluminiumverfahren erhaltenen Ergebnisse stimmen nach Mitteilung der Verfasser gut mit den nach dem Heißextraktionsverfahren gewonnenen überein.

Das gleiche Prinzip benutzt S. N. Schkotowa[3]), indem er 5 *g* Späne des mit Aluminium „desoxydierten" Stahles in 30—40 *ccm* warmer, im Verhältnis von 1:5 verdünnter Schwefelsäure zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen löst. Die Lösung wird mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf 10 *ccm* konz. Salpetersäure in einzelnen Anteilen zugegeben werden. Nach Zugabe von etwas Filterbrei wird die Lösung durch ein aschefreies Filter filtriert und zunächst 3—4mal mit kalter, im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salzsäure, dann heiß ausgewaschen, bis das Waschwasser eisenfrei ist. Man verascht das Filter mit dem Niederschlag, glüht bis zur Gewichtskonstanz und befreit den Glührückstand durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure von Kieselsäure.

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 627 (1937/38). — [2]) Journ. iron steel inst. **137**, S. 348; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2649 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 621 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 740 (1939).

Zur Frage der Bestimmung des gebundenen Stickstoffs in unlegierten und legierten Stählen liefern H. Kempf und K. Abresch[1]) einen wertvollen Beitrag gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Anwendbarkeit der gebräuchlichsten Methoden für Schnellbestimmungen. Die von G. J. Weinberg[2]) vorgeschlagene colorimetrische Schnellmethode erwies sich als zu unsicher; es wurden daher die verschiedenen Abarten des Lösungsverfahrens einer Nachprüfung unterzogen. Von den zahlreichen zum Lösen vorgeschlagenen Säuren eignen sich nach den Feststellungen der Verfasser nur Salzsäure und Schwefelsäure in Verbindung mit dem Schwefelsäure-Aufschlußverfahren. Ein beim Lösen in Schwefelsäure erhaltener Stickstoffwert, der in einigen Fällen etwas höher ist als beim Lösen in Salzsäure, ist, obwohl der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen liegt, nicht belanglos, da nachgewiesen werden konnte, daß auch in reinen Kohlenstoffstählen ein geringer Teil des Stickstoffs in Form von in Salzsäure unlöslichen Verbindungen vorliegt. Der Schwefelsäure gebührt der Vorzug auch deshalb, weil bei ihr während des Lösungsvorganges keine Verluste durch Verdampfen eintreten. Stähle, die in Schwefelsäure und Salzsäure nicht löslich sind, können nur nach dem Natriumsuperoxyd-Verfahren[3]) aufgeschlossen werden. — Für eine Schnellbestimmungsmethode kam wegen der damit verbundenen erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit nur ein Lösen in siedender Säure in Betracht, und zwar in Schwefelsäure, da beim Lösen in siedender Salzsäure Stickstoffverluste auftraten, wohl als Folge der Bildung von leichtflüchtigen organischen Aminen. Eine weitere Schwierigkeit bot die lange Dauer der Destillation nach dem Kjeldahlverfahren, weshalb die Verfasser zunächst die von J. K. Parnas[4]) angegebene, weit verbesserte Vorrichtung benutzten. Da aber auch diese erhebliche Mängel ergab, als deren bedeutendster für Reihenuntersuchungen ein sehr starkes Stoßen genannt wird, mußten wesentliche Änderungen in der Apparatur vorgenommen werden. Als Dampferzeuger dient dabei ein sogenannter Sulfierkolben, in den ein Tauchsieder mit einem Stromverbrauch von 1000 W eintaucht. Hierdurch wird ein kräftiger und gleichmäßiger Wasserdampfstrom erzeugt, der das Ammoniak in 3½ Min. überdestillieren läßt. Das die automatische Entleerung des Destillierkolbens besorgende Vakuum stellt sich schon 15 Sek. nach Abstellen des Heizstromes ein. Als Kühler dient statt eines Liebigkühlers ein Schlangenkühler, da bei ersterem oft ungenügende Kühlung des Destillates beobachtet wurde. Um die für das Filtrieren und Aufschließen des Rückstandes nach dem Schwefelsäureverfahren erforderliche Zeit von ½—1 Stde. abzukürzen, versuchten die Verfasser, die eingedampfte Stahllösung, ohne sie zu filtrieren, weiter zu verarbeiten. Es zeigte sich jedoch, daß das abgeschiedene Eisensulfat den Rückstand zum Teil einschließt und so dem Aufschluß entzieht. Ein Zusatz von Phosphorsäure verhinderte wohl die Abscheidung von Eisensalzen, doch wurde die Aufschlußzeit dabei auf 2 Stdn. verlängert. Auch

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **14**, 255 (1940/41). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1251 (1938). — [3]) P. Klinger, Arch. f. Eisenhüttenwesen **5**, 29 (1931/32); vgl. diese Ztschrft. **88**, 51 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **114**, 261 (1938).

der Zusatz von Selen als Reaktionsbeschleuniger bewirkte keine wesentliche Beschleunigung. Da demnach die Gegenwart von Eisensalzen den Aufschluß stark verlangsamt, wurde von der Umgehung der Abtrennung des säureunlöslichen Rückstandes abgesehen und das Augenmerk auf eine beschleunigte Filtration gelenkt. Die sonst bei dem Schwefelsäureaufschlußverfahren übliche Anwendung eines Asbestfilters ist aber bei der von den Verfassern ausgearbeiteten Apparatur nicht möglich, da die Fasern des Asbestes die Zuleitungsrohre verstopfen. Bei Verwendung von Papierfiltern müßten, um ein Durchlaufen der zum Teil sehr feinkörnigen Nitride zu verhindern, sehr langsam arbeitende gehärtete Filter genommen werden. Es wurde deshalb die Abtrennung durch Zentrifugieren versucht, bei der auch meist schon nach 2 Min. eine vollständige Abtrennung des Rückstandes erzielt wurde. Erleichtert wird die Abtrennung besonders bei sehr feinkörnigen oder kolloidalen Niederschlägen, wenn man nach 1 Min. langem Zentrifugieren Bariumchloridlösung zusetzt und dann nochmals 2 Min. zentrifugiert. Das entstehende Bariumsulfat reißt etwa noch vorhandene schwebende Teilchen mit und bildet über dem am Boden befindlichen Niederschlag eine Schicht, die das folgende Abgießen der überstehenden Flüssigkeit noch besonders erleichtert. Es wurden bei Vergleichsversuchen nach allen drei Filtrierarten übereinstimmende Ergebnisse im Stickstoffgehalt der sieben verschiedenen untersuchten Stähle erhalten. Nach den grundlegenden Ausführungen geben die Verfasser genaue Arbeitsvorschriften zur Stickstoffbestimmung sowohl für Stähle, die beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure vollständig löslich sind, als auch für solche, die dabei einen unlöslichen Rückstand hinterlassen. Die dafür erforderliche Zeit beträgt bei den erstgenannten 20—25 Min., bei den anderen 30—40 Min.

Auch R. Stumper und P. Mettelock[1]) beschäftigten sich, unabhängig von den Arbeiten von H. Kempf und K. Abresch, mit der Frage der Beschleunigung und Verbesserung der Stickstoffbestimmung im Stahl, und zwar im Zusammenhang mit der Nachprüfung des Unterschiedes der Güteeigenschaften zwischen Thomas- und Siemens-Martin-Stahl. Ausgehend von dem klassischen Verfahren von F. Wüst und J. Duhr[2]) änderten sie zunächst die Destillationsapparatur in der Hinsicht, daß keine Laugenspritzer mit in das Kondensat gerissen werden konnten, und gelangten nach mehreren anderen Ausarbeitungen zu einer Anordnung, bei der die Destillation unter Luftdurchblasen und Einleiten von Wasserdampf durchgeführt wird. Als Kühler wird ein Liebigkühler verwendet, nachdem zuvor ein Schlangenkühler benutzt oder mit Luftkühlung gearbeitet wurde. Zum Unterschied von der von J. K. Parnas und R. Wagner[3]) angegebenen Einrichtung besitzt die von den Verfassern entwickelte Apparatur nicht den Vorzug der selbsttätigen Entleerung, ist aber viel billiger und für reihenweises Arbeiten sehr geeignet. Das Lösen und

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **15**, 397 (1942). — [2]) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **2**, 39 (1921); Stahl u. Eisen **42**, 1290 (1922). — [3]) Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vgl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926); ferner J. K. Parnas, diese Ztschrft. **114**, 261 (1938).

Aufschließen auch der nicht rückstandsfrei löslichen Stähle geschieht in einem Arbeitsgang mit 2 *g* des Probegutes in einem Duranglas-Destillationskölbchen von 100 *ccm* Inhalt in Schwefelsäure, die mit der doppelten bis fünffachen Menge Wasser verdünnt worden ist. Nach dem unter Sieden über einem Brenner vorgenommenen Lösungsvorgang wird die schwefelsaure Lösung eingeengt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Dann wird noch 20—60 Min. lang weitererhitzt. Beim Lösen der Aufschlußmasse mit doppelt destilliertem Wasser dürfen keine ungelösten Salzreste zurückbleiben, da diese, worauf ja auch H. Kempf und K. Abresch hinweisen, beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Körper einschließen. Zur Beschleunigung des Lösungsvorganges sollen 5 *ccm* Salzsäure (D 1,15) und bei silicierten Stählen 5—30 Tropfen Flußsäure zugegeben werden. Selbstverständlich sind entsprechende Blindversuche auszuführen. Auch ist das benötigte destillierte Wasser über Kalk und Kaliumpermanganat umzudestillieren; dieses doppelt destillierte Wasser ist auch bei der Verdünnung der Säuren und bei der Bereitung der jeweils frisch herzustellenden Lauge zu verwenden. Im übrigen ist die Konzentration und Einwirkungsdauer der Schwefelsäure jeweils der Art des zu untersuchenden Probegutes anzupassen. Das Verfahren eignet sich sowohl für die titrimetrische als auch für die colorimetrische Stickstoffbestimmung. Für letztere werden 0,10—0,25 *g* des Materials in 8—12 *ccm* Schwefelsäure (im Verhältnis von 1:4 verdünnt) gelöst und durch Einkochen und 20—30 Min. langes Erhitzen aufgeschlossen. Das Ammoniak wird in dem von J. K. Parnas und R. Wagner[1]) angegebenen Mikrodestillationsgerät abdestilliert und mit Neßlers Reagens im Pulfrich-Photometer colorimetrisch bestimmt. Eine Abtrennung des in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes wird von den Verfassern nicht befürwortet, da bei Anwendung von Filtrierpapier dieses den Aufschluß stört und der an sich brauchbare Asbest ebenfalls beim Aufschluß hinderlich ist. Das von H. Kempf und K. Abresch empfohlene Zentrifugieren empfinden die Verfasser bei allen seinen Vorzügen als hinderlich. Der Aufschluß des abgetrennten Rückstandes durch Kaliumbisulfatschmelze scheidet wegen der Möglichkeit von Stickstoffverlusten aus, beim Kochen in konz. Schwefelsäure stört die Gegenwart von Filtermaterial (Filtrierpapier oder Asbest). Das von P. Klinger angegebene Schmelzen mit Natriumsuperoxyd wurde nicht nachgeprüft. Für die Wahl des Säurelösungs- oder des Schwefelsäureaufschlußverfahrens werden etwa folgende Richtlinien gegeben: Unlegierte Thomas-, Elektro- und Siemens-Martin-Stähle, die nicht mit Ferrotitan desoxydiert sind, sowie einfach legierte Kupferstähle werden nach dem einfachen Säurelösungsverfahren behandelt. Aluminium- und Siliciumgehalte bis zu etwa 0,3% stören nicht, bei silicierten Proben empfiehlt sich aber ein Zusatz von Flußsäure. Im Gegensatz zu den Feststellungen von H. Kempf und K. Abresch[2]) wurde bei unlegierten Stählen kein säureunlöslicher stickstoffhaltiger Rückstand beobachtet. Chrom-, nickel-, vanadin-, molybdän-, wolfram- und titanlegierte Stähle müssen nach dem Schwefelsäureverfahren aufgeschlossen werden. Es können

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O.

hierbei jedoch, insbesondere bei chromlegierten Stählen, Ausnahmen auftreten, deren Deutung nicht ganz klar ist. Von wesentlichem Einfluß ist, wie auch schon von anderen Autoren festgestellt wurde, die Art der Probenahme. Schon P. Klinger und W. Koch[1]) haben auf die von den Verfassern ebenfalls beobachtete Tatsache hingewiesen, daß ein anderer Stickstoffgehalt gefunden wird, je nachdem, ob das Material in Form von Spänen oder in Form ganzer Stücke aufgelöst wird. Als Erklärung hierfür wird mit H. Schottky und H. Hiltenkamp[2]) sowie mit H. J. Wiester[3]) angenommen, daß an den Reibstellen bei der Spanentnahme eine Aufnahme von Stickstoff erfolgt. Auch Seigerungen können mit zu der Erscheinung beitragen. Die hierüber angestellten Untersuchungen, bei denen die Spanentnahme auch zum Teil unter Luftabschluß in Paraffinöl erfolgte, lassen aber noch keine eindeutigen Schlüsse zu. Ferner sei die Beobachtung vermerkt, daß auch in den Außenschichten warmgewalzter Stähle eine Stickstoffanreicherung stattfindet, die bereits in den Tieföfen eintritt.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs in Roheisen nach der Destillationsmethode stellten I. Wada und R. Ishii[4]) starke Abweichungen in den gefundenen Werten fest. Diese Abweichungen waren aber, wie Nachforschungen ergaben, auf einen Stickstoffgehalt der verwendeten Überchlorsäure zurückzuführen, weshalb die Verfasser eine grundsätzliche Methode zur Prüfung der Überchlorsäure ausarbeiteten. A. Eichler.

Aluminium und Aluminiumlegierungen. Die Bestimmung des Aluminiums in Zink und Zinklegierungen mit o-Oxychinolin hat C. Reutel[5]) eingehend beschrieben. Nach Erwähnung und Kritik früherer Methoden weist der Verfasser darauf hin, daß die nachfolgend beschriebene Methode sich vor allem als Betriebs- und Schnellmethode für Serienanalysen eignet, da sie neben der erforderlichen Genauigkeit auch eine rasche Durchführbarkeit gewährleistet. Der Vorteil der neuen Methode beruht in der Hauptsache darauf, daß Zink und sämtliche anderen Legierungs- und Begleitmetalle durch Kaliumcyanid in Lösung gehalten werden, Aluminium hingegen durch o-Oxychinolin abgeschieden wird. Zahlreiche Versuche, die an 10%igen Zinkaluminiumlegierungen ausgeführt wurden, haben die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

Ausführung: Die Einwage von 10 *g* wird in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure (1:1) durch Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung im Meßkolben auf 1 *l* aufgefüllt. Davon werden 20 *ccm*, entsprechend einer Einwage von 0,2 *g*, in ein 250 *ccm*-Becherglas abpipettiert und mit 80 *ccm* Wasser verdünnt. Man fügt nun 3—4 *g* Wein- oder Citronensäure, 1—2 *g* Ammoniumchlorid und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu, wozu bei den angegebenen Verhältnissen etwa 20—25 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünntes Ammoniak benötigt

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 463 (1936/37). — [2]) Stahl u. Eisen **56**, 444 (1936). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 525 (1935). — [4]) Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **37**, Nr. 961; Bull Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] **19**, 21 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2349 (1940). — [5]) Metall u. Erz **38**, 170 (1941).

werden. Falls Zinkhydroxyd ausfällt, was vor allem bei größeren Einwagen stattfindet, so ist dieses durch Ammoniak wieder in Lösung zu bringen. Schließlich gibt man noch etwa 1 *g* Natriumsulfit hinzu und erwärmt bis zum beginnenden Sieden. Die heiße Lösung wird von der Heizquelle genommen und unter Umrühren mit 6—7 *g* Kaliumcyanid versetzt. Da hierbei, vor allem bei größeren Zinkmengen, starkes Aufschäumen eintritt, muß das Kaliumcyanid in kleinen Anteilen zugefügt werden. Anschließend läßt man aus einer Meßpipette 8 *ccm* alkoholische 5%ige o-Oxychinolinlösung zutropfen oder in ganz dünnem Strahl zufließen, wobei gut umzurühren ist. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, was nach längstens 10 Min. geschehen ist, filtriert man durch ein weites Filter und wäscht 3mal mit heißem und 2mal mit kaltem Wasser aus. Trichter und Filter setzt man dann auf einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben und übergießt den Niederschlag mit heißer Salzsäure (1:1). Nach vollständiger Lösung, die sehr rasch erfolgt, wäscht man mit etwas heißem Wasser nach und kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur ab. Zur Titration läßt man aus der Bürette unter Umschütteln etwa 40 *ccm* einer 0,2 n-Kaliumbromat-Bromidlösung zufließen, gibt 3 Tropfen Methylrotlösung zu und titriert weiter, bis der rote Farbton in Gelb übergegangen ist. Nun fügt man 5 *ccm* einer 10%igen Kalium- oder Ammoniumjodidlösung hinzu und titriert den Bromatüberschuß mit Natriumthiosulfatlösung und Stärke zurück. Die verbrauchten Kubikzentimeter Bromatlösung ergeben bei der angegebenen Einwage, mit 0,225 multipliziert, den Prozentgehalt an Aluminium.

Fehlerquellen: Einige Zinklegierungen enthalten bis zu 0,06% Magnesium, die bei den Bedingungen des beschriebenen Verfahrens mit dem Aluminium ausfallen und einen dementsprechenden Überwert ergeben, der aber insbesondere bei höheren Aluminiumgehalten völlig belanglos ist. Wird eine sehr genaue Aluminiumbestimmung verlangt, so muß das Magnesium am besten nach der von H. Blumenthal[1]) mitgeteilten Methode durch Fällen als Phosphat in weinsaurer Lösung bestimmt, der ermittelte Wert mit dem Faktor 0,7401 multipliziert und die so gefundene Zahl von dem gefundenen Aluminiumwert in Abzug gebracht werden.

Die Versuche haben ferner gezeigt, daß die Aluminiumbestimmung nach obigem Verfahren sehr genau ist, sofern die Zinkmenge nicht viel mehr als das 100fache der Aluminium-Menge beträgt, und daß erst bei einem 1000fachen Zinküberschuß beträchtliche Unterwerte entstehen.

Ein neues Schnellverfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen in Aluminiumlegierungen wurde von R. Havemann[2]) ausgearbeitet. Nach einem kurzen Hinweis auf die Mängel und Fehlerquellen der Rhodanidmethode teilt der Verfasser mit, daß eine zuverlässige Eisenbestimmung durch Messung der starken Ultraviolett-Absorption saurer EisenIII-Lösungen bei Anwesenheit von Chlor-Ionen möglich ist. Die Messungen wurden mit Hilfe des vom Verfasser an-

[1]) Metall u. Erz **37**, 315 (1940). — [2]) Angew. Chem. **54**, 263 (1941)

gegebenen lichtelektrischen Colorimeters[1]), dem sogenannten Weka-Photozellen-Colorimeter[2]), ausgeführt und zwar unter Verwendung der Quecksilberspektrallampe von Osram mit Quarzkolben als Lichtquelle, aus deren Linienspektrum die ultraviolette Linie 365,5 mit Hilfe des Schottschen Lichtfilters UG 2 (Schichtdicke 1,5 *mm*) ausgefiltert wurde. Bei der Herstellung der Analysenlösung ist vor allem darauf zu achten, daß die Cl'-Konzentration stets genau einzuhalten ist, da sonst die Festlegung eines definierten Extinktionskoeffizienten nicht möglich ist. Ein Eisengehalt der Reagenzien ist insofern belanglos, als die Nullstellung des Colorimeters mit Hilfe der als Verdünnungsmittel verwendeten Salzsäure-Kaliumchlorid-Lösung ausgeführt wird.

Vorschrift für die Ausführung der Analysen. Reagenzien: 10%ige Salzsäure; 3%iges Wasserstoffperoxyd; Salzsäure-Kaliumchlorid-Mischung (1 *l* enthält 250 *g* KCl und 250 *ccm* HCl 10%ig).

Colorimeter und Zubehör: Weka-Photozellen-Colorimeter[2]) mit Quecksilberspektrallampe; Lichtfilter UG 2; Glas- oder Quarzküvetten, Schichtdicke 20 bzw. 40 *mm* (Inhalt 25 bzw. 50 *ccm*).

Ausführung: 0,2 *g* Aluminiumspäne werden in einem 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* 10%iger Salzsäure übergossen. Bei zu stürmischem Reaktionsverlauf wird der Kolben zeitweise in kaltes Wasser getaucht. Nach Auflösung der Späne gibt man 3 Tropfen H_2O_2 zu und erhitzt kurz (nicht kochen!). Die Lösung wird mit Salzsäure-Kaliumchlorid-Lösung quantitativ in einen 100 *ccm*-Meßkolben gespült, der mit Salzsäure-Kaliumchlorid-Lösung zur Marke aufgefüllt wird.

Messung: Nachdem die Hg-Lampe eingebrannt ist (nach 10 Min.), wird das Colorimeter (Filter UG 2) auf Kompensation eingestellt. Hierauf wird sofort die Absorption der Analysenlösung gemessen. Die Ablesung an der Meßtrommel ergibt an Hand einer Tabelle die Extinktion der Lösung. Durch Multiplikation des Extinktionswertes mit dem Eichfaktor wird direkt der Eisengehalt der Legierung in Prozenten Fe erhalten. Der Eichfaktor wird mit Hilfe einer eingestellten Eisenlösung bestimmt.

Fehlerquellen: Die Küvetten müssen zur Erhaltung ihres sogenannten Leerwertes (Näheres hierüber in der dem Instrument beigegebenen Gebrauchsanweisung) peinlichst sauber gehalten werden, da Verunreinigungen durch UV-absorbierende Stoffe dem Auge meist nicht sichtbar sind. Darum ist der Leerwert gelegentlich zu kontrollieren. Bei einer Trübung der Lösung (hoher Si-Gehalt) wird die fertige Analysenlösung durch ein trocknes Blaubandfilter oder ein Glassinterfilter filtriert.

Nach der obigen Vorschrift können Fe-Gehalte von 0,03—1,0% Fe erfaßt werden (Fehler $<0{,}002\%$ Fe). Zur Bestimmung in Raffinade-Aluminium wird die 10fache Metallmenge (2 *g*) verwendet, deren Lösung auf nur 50 *ccm* gebracht und in der 40 *mm*-Küvette analysiert wird. Dann können Gehalte unter 0,01% Fe mit einem Fehler von maximal 0,00005% Fe bestimmt werden. Legierungsmetalle (Cu, Ni, Co, Cr, Si, Mo) von den

[1]) Biochem. Ztschrft. **301**, 105 (1939); **306**, 224 (1940); Angew. Chem. **54**, 105 (1941). — [2]) Hersteller: W. Kauhausen, Berlin-Dahlem, Ihnestr. 29.

in Al-Legierungen verwendeten Höchstgehalten stören nicht. Beim Aufschluß von Raffinade-Aluminium setzt man zur Beschleunigung durch Lokalelementbildung 1 Tropfen 1%iger Sublimatlösung zu.

Über die Bestimmung von Mangan, Magnesium und Blei in bleihaltigen Aluminiumlegierungen haben R. Bauer und J. Eisen[1]) ausführlich berichtet. Infolge der steigenden Verwendung des Bleis zu Aluminiumlegierungen hat sich die Notwendigkeit ergeben, die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Mangan und Magnesium umzuarbeiten und die Bestimmung des Bleis nach Möglichkeit in den Analysengang einzureihen. Die üblichen Verfahren zur Bleibestimmung sind bei Aluminiumlegierungen einerseits nur bedingt anwendbar, andererseits für Reihenuntersuchungen zu zeitraubend. So ist z. B. die elektrolytische Fällung als Bleisuperoxyd nur bei manganfreien Legierungen zu verwenden, während die Sulfat- und Chromatmethode[2]) zu lange Analysenzeiten erfordern. Die Verfasser haben nun versucht, das Blei durch Titration des gebundenen Chromats zu bestimmen. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche haben gute Ergebnisse in bezug auf Genauigkeit und Zeitgewinn ergeben.

Silicium und Blei werden in ein und derselben Einwage bestimmt. *Arbeitsvorschrift:* 3 *g* Späne werden in einem 800 *ccm*-Becherglas mit 100 *ccm* Otis-Handy-Gemisch[3]) gelöst, eingedampft und 10 Min. zum Rauchen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Salze unter Erwärmen in 300 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und läßt abkühlen. Nach mindestens 2 Stdn. filtriert man durch ein Doppelfilter (12,5 *cm* Blaupunkt + 11 *cm* Rotpunkt) und wäscht mit 10%iger kalter Schwefelsäure aus. Der Niederschlag wird in den Becher zurückgespritzt und mit 40 *ccm* Ammoniumacetatlösung (500 *ccm* konz. Ammoniak + 500 *ccm* Wasser + 500 *ccm* Essigsäure konz.) aufgekocht. Nun wird durch dasselbe Filter in einen 500 *ccm*-Weithalskolben filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Kieselsäure auf dem Filter wird wie üblich bestimmt. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, tropfenweise mit 5 *ccm* 5%iger Kaliumchromatlösung versetzt, 1 Min. gekocht und dann mit weiteren 20 *ccm* Kaliumchromatlösung versetzt. Man kocht weiter, bis der Niederschlag grobkrystallin wird und eine orangefarbene Tönung annimmt, und läßt dann erkalten. Nun filtriert man durch ein 11 *cm*-Filter (M.N. 616), wäscht gut mit kaltem Wasser aus und löst den Niederschlag in 50 *ccm* kalter Salzsäure (1:1) in den Fällungskolben zurück. Die Lösung wird mit 10 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung versetzt und sofort mit 0,05 n-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0069 *g* Pb.

Mangan und Magnesium werden nach den üblichen Verfahren bestimmt. Da sich jedoch das Blei bei der Fällung des Magnesiums als Phosphat nicht durch Weinsäure in Lösung halten läßt, muß es entfernt werden. Dies geschieht an besten mit Aluminiumgrieß[4]) bzw.-draht aus

[1]) Metall u. Erz **37**, 33 (1940). — [2]) Z. Karaoglanov und M. Michov, diese Ztschrft. **103**, 113 (1935); L. Guzelj, diese Ztschrft. **104**, 107 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 244 (1906). — [4]) Firma Dujardin, Düsseldorf.

Reinstaluminium, und zwar in folgender Weise: 3 *g* Späne löst man wie üblich in 80 *ccm* 10%iger Natronlauge, verdünnt mit Wasser und filtriert. Den Filterrückstand behandelt man mit 30 *ccm* heißer 10%iger Schwefelsäure in mehreren Anteilen und wäscht mit heißem Wasser aus. Die Lösung wird mit Ammoniak bis zum Auftreten eines leichten Niederschlages versetzt und dieser mit wenigen Tropfen 10%iger Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht. Man verdünnt auf etwa 100 *ccm*, setzt 10 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und 20 *ccm* 25%ige Persulfatlösung zu und kocht 10 Min. lang zur Fällung des Mangans als MnO_2. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags und heißem Waschen wird das Mangan wie üblich durch Lösen in Oxalsäure und Rücktitration mit Permanganat bestimmt. Das Filtrat von der MnO_2-Abscheidung wird 10 Min. lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Dann gibt man eine Aluminiumdrahtspirale (75 *cm* Draht, 0,4 *mm* Durchmesser), 10 *ccm* konz. Salzsäure und etwas Filterschlamm zu, kocht, bis die nach einiger Zeit auftretende Dunkelfärbung eine rötliche Tönung annimmt, filtriert durch 12,5 *cm*-Filter (M.N. 616) und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat versetzt man mit 40 *ccm* 20%iger Weinsäure- und 30 *ccm* Ammoniumchlorid-Lösung und fällt nach Abtrennung der durch Ammoniak fällbaren Kieselsäure das Magnesium wie üblich als Phosphat.

F. Neumüller.

Kupferlegierungen, Kupferschlacken, Kupferlaugen. Nach einem Bericht des Chemiker-Fachausschusses[1]) werden die von E. Block[2]) ausgearbeiteten Betriebs- und Schnellmethoden wie folgt durchgeführt:

1. *Bestimmung von Zinn in Kupferlegierungen und kupferhaltigen Schlacken.* Bei Spänen löst man 2 *g* oder mehr im Kolben mit Salpetersäure, verdünnt mit etwa 100 *ccm* Wasser und kocht bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe; dann fügt man einige Tropfen Eisennitratlösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak, kocht nochmals auf und läßt kurze Zeit absitzen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Den Niederschlag spritzt man in den Kolben zurück, fügt 30 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und erhitzt bis zur klaren Lösung. Die Reduktion erfolgt in etwa 10 Min. durch wiederholten Zusatz kleiner Mengen Eisenpulver und eines Stückes Blumendraht in die schwach siedende, etwa 60 *ccm* betragende Flüssigkeit. Zum Schluß soll das Eisenpulver völlig gelöst, von dem Draht aber noch ein Rest vorhanden sein. Man gibt ein Stückchen Marmor in den Kolben, kühlt rasch unter der Wasserleitung ab und titriert wie üblich mit Jodlösung.

Bei Schlacken benutzt man zur Lösung ein Becherglas und verfährt anfangs wie oben; nur wird der Niederschlag hier nicht mit Salzsäure gelöst, sondern verascht und mit Natriumsuperoxyd geschmolzen. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Salzsäure wird wie angegeben reduziert und titriert.

2. *Erfassung des „säureunlöslichen" Kupfers.* In manchen Raffinierschlacken und Rückständen ist ein Anteil des vorhandenen Kupfers in Säure unlöslich, d. h. er wird weder von konz. Salpetersäure, Salpeter-

[1]) Metall u. Erz **36**, 544 (1939). — [2]) Hüttenwerk Kayser A. G.

Schwefelsäure oder Königswasser gelöst. Um den hier sonst erforderlichen Schmelzaufschluß des Rückstandes mit Alkali zu umgehen, fand man es zweckmäßig, Flußsäure beim Lösen zuzusetzen. Man benutzt bei dieser Operation am besten Starkwandglaskolben, die kaum angegriffen werden und vielfache Benutzung aushalten. Es werden 10—20 *g* Material in verdünnter Salpetersäure gelöst; nach dem Verkochen der Stickoxyde setzt man 2—3 *ccm* Flußsäure hinzu, kocht noch etwa 15 Min. nach, füllt nach dem Erkalten zum Liter auf und elektrolysiert in einem abgemessenen Teil der Lösung das Kupfer wie üblich. Durch den Zusatz von Flußsäure wird alles Kupfer in Lösung gebracht.

3. *Bestimmung des Chlorids in Laugen und Lösungen, die eine direkte Titration nicht zulassen.* Eine abgemessene Menge der sauren Lösung mit ungefähr 0,05—0,10 *g* Cl′ wird mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt; man fällt das Chlor-Ion mit Silbernitratlösung im Überschuß und erwärmt unter öfterem Umrühren etwa ½ Stde. lang bis nahe zum Siedepunkt. Das abfiltrierte Silberchlorid wird zuerst mit warmer 5%iger Salpetersäure, dann mit heißem Wasser gewaschen und mit 30 *ccm* warmer 3%iger Kaliumcyanidlösung vom Filter gelöst. Man wäscht mit heißem Wasser gut nach und schlägt das Silber bei bewegtem Elektrolyten, dem 5 *ccm* n-Kalilauge zugesetzt sind, bei etwa 60° mit 0,5 Amp. in 20 Min. elektrolytisch auf einem Platinnetz nieder. 1 Teil Silber entspricht 0,3287 Teilen Cl.

4. *Bestimmung der freien Säure in Kupfer- und Nickelvitriollaugen.* Die freie Säure wird mit Natriumcarbonatlösung titriert. Man verdünnt dazu 10 *ccm* Lauge mit Wasser auf etwa 800 *ccm*, gibt 3 Tropfen alkoholische 0,2%ige Lösung von Bromphenolblau als Indikator dazu und titriert von Gelb auf Blau. Die Sodalösung enthält etwa 110 *g* Na_2CO_3 im Liter; die Titerherstellung erfolgt mit n-Schwefelsäure und dem gleichen Indikator. F. Neumüller.

Über die spektralanalytische Bestimmung niedriger Aluminiumgehalte in Stahl und Eisen berichtet G. Hartleif[1]) eingehend. Die Schwierigkeit, den Gesamt-Aluminiumgehalt einer Schmelze schnell und ohne langwierige Probenherstellung zu bestimmen, lag in der Herstellung von Proben genügend großer Gleichmäßigkeit. Diese Gleichmäßigkeit wurde nun dadurch erreicht, daß man Schöpfproben in sehr kleinen Kokillen erstarren läßt und dann zu Stangen mit einem Querschnitt von ungefähr 15 × 30 *qmm* ausschmiedet. In den kleinen Kokillen erstarrt der Stahl sofort, wodurch eine Anreicherung der Tonerde an einzelnen Stellen weitgehendst unterdrückt wird.

Als brauchbare Linie zur Bestimmung von Aluminium zwischen 0,005 und 0,06% hat sich die Linie Al I 3961,5 Å in Verbindung mit der Linie Fe I 39663,1 Å erwiesen. Allerdings weist der Verfasser darauf hin, daß die Aluminiumlinie durch die Linie Mo 3961,49 Å gestört wird, sofern der Molybdängehalt größer als etwa 0,2% ist, während die Eisenlinie durch die Linie Cr I 3963,69 Å beeinträchtigt wird, sofern der Chrom-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **13**, 295 (1939/40).

gehalt über 0,2% liegt. Durch Verwendung eines Elektrolytkupferstabes von 4 *mm* Durchmesser mit schwach gekrümmter Endfläche als Hilfselektrode kann die Analysendauer weiter abgekürzt werden. Von der zu untersuchenden Probe wird ein beliebig geformtes Stück quer abgeschnitten und die abzufunkende Fläche mit einer Feile etwas aufgerauht; dabei ist zu berücksichtigen, daß die ebene Endfläche größer als der Bereich des Funkenüberschlages sein muß. Genaue Abmessungen brauchen dabei jedoch nicht eingehalten zu werden. Der Elektrodenabstand soll etwa 3,5 *mm* betragen. Die Anregung erfolgt mit dem Feußnerschen Funkenerzeuger mit 3000 *cm* Kapazität und 800000 *cm* Selbstinduktion.

Zur Abkürzung der Belichtungszeit wird nicht die Mitte des Funkens, sondern das der Eisenelektrode zugekehrte Drittel des Funkens etwa 3fach vergrößert auf eine 5 *mm* hohe Zwischenblende abgebildet, auf deren Schirm die Stellung der Elektroden durch Marken festgelegt ist. Bei einer Spaltbreite des Spektrographen („Qu 24" von Carl Zeiss) von 0,02 *mm* soll die Vorfunkzeit 4 Min. und die Belichtungszeit 5 Min. bei Anwendung von Silbereosinplatten (Perutz, München) betragen.

Bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift ist der Schwärzungsunterschied nicht über den ganzen Verlauf der beiden Linien gleich. Diesem Umstand wird dadurch Rechnung getragen, daß auf dem Schirm der Photometerzelle wieder durch Marken die Stellung des Schaubildes und dadurch der zur Analyse zu verwendende Teil der Linien für alle Untersuchungen festgelegt wird. Die Eichkurve wird in der üblichen Weise festgelegt.

Die nach dieser Vorschrift ausgeführten Untersuchungen ergaben einwandfreie Resultate, sofern das Material nicht durch starke Tonerdeadern verunreinigt war. F. Neumüller.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Holzuntersuchung. Zur Untersuchung von konservierten Hölzern zwecks Fluorbestimmung empfehlen J. E. Cummins und W. A. Higginson[1]) folgende Methode. Eine etwa 18—25 *mg* Natriumfluorid entsprechende Menge des feingemahlenen Holzes trocknet man im gewogenen Platintiegel, setzt 10 *ccm* Calciumacetatlösung zu, arbeitet, wenn nötig noch unter Zusatz von Wasser, die Masse gut durch und trocknet abermals. Darauf verascht man 12—16 Stdn. in der Muffel bei schwacher Rotglut, durchfeuchtet die Asche mit einigen Tropfen Wasser, versetzt tropfenweise mit 2 n-Überchlorsäure, spült mit wenig Wasser in einen

[1]) Commonwealth Australia Council Sci. ind. Res. **10**, 158 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2772 (1937).

100 *ccm*-Pyrexdestillierkolben über und ergänzt das Volumen auf 20 *ccm*. Man gibt dann einige Glasperlen, 0,05 *g* Quarzpulver und 10 *ccm* 60%ige Überchlorsäure hinzu und destilliert bei etwa 135° C 80 *ccm* ab. Das Destillat macht man gegen Phenolphthalein mit 5%iger Natronlauge alkalisch; neutralisiert wieder mit 5 Tropfen im Verhältnis 1:50 verdünnter Salzsäure und füllt auf 100 *ccm* auf. Nun titriert man 10 *ccm* davon nach Zugabe von 0,1 *ccm* Alizarinindikator und 10 *ccm* Alkohol mit Thoriumnitratlösung.

Histochemische Untersuchungen an verholzten Zellwänden haben J. Kisser und K. Lohwag[1]) angestellt. Es werden das Verhalten der Cellulose gegenüber der Reaktion nach A. Frey[2]) (Jod 1,3 Teile, Kaliumjodid 6,5 Teile, Zinkchlorid 20 Teile in 10,5 Teilen Wasser) und das Verhalten der Pektinstoffe gegenüber Rutheniumrot-Rutheniumsesquichlorid besprochen. Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

Über einheitliche Prüfverfahren von Holzschutzmitteln gegen Fäulnis und Insekten teilt J. Liese[3]) mit, daß man Kurzprüfverfahren im Laboratorium unbedingt unter Verwendung der natürlichen Feinde des Holzes, also holzzerstörender Pilze und Insekten auszuführen hat.

Eine direkte chromometrische Methode zur Bestimmung von Tanniden des Eichenholzes hat S. A. Rudnitzki[4]) angegeben. Die Tannide werden mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat gefällt, der Niederschlag wird abfiltriert und mit Chromsäure oxydiert.

K. Fresenius.

Zellstoff, Papier. Über Zellstoffveredelung und deren Kontrolle durch Polymerisationsgradbestimmung und Totalhydrolyse berichten M. Steinschneider, R. Schepp und F. Wultsch[5]) und stellen fest, daß erst die gleichzeitige Bestimmung von drei Größen einen sicheren Einblick in den Chemismus der Veredelung erlaubt. Es sind dies a) die Bestimmung des Polymerisationsgrades, b) die Totalhydrolyse und c) die Bestimmung der Ausbeute. Zu a): Obgleich die Bestimmung des Polymerisationsgrades streng genommen auf Zellstoffe nicht anwendbar ist, da diese Zellstoffe nicht aus reiner Cellulose bestehen und daher durch Verunreinigungen, die sich zum Teil in dem für die Viscositätsbestimmung verwendeten Lösungsmittel lösen, die Höhe des durchschnittlichen Molekulargewichtes zunächst in unkontrollierbarer Weise verschoben wird, so gibt trotzdem die Anwendung der Methodik nach H. Staudinger[6]) einen wertvollen Einblick in die Vorgänge bei der Veredelung. Man mißt nach H. Staudinger bei Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,03%, also eine Sol-Lösung nach Staudinger, die dadurch charakterisiert ist, daß die Viscosität sich proportional der Konzentration

[1]) Mikrochemie **23**, 51 (1937/38). — [2]) Jahrb. f. wiss. Botan. **67**, 597 (1928). — [3]) Chem. Fabrik **12**, 81 (1939). — [4]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **16**, 47 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 875 (1939). — [5]) Papierfabrikant **36**, 36 (1938). — [6]) Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (1932).

Zoologisches Institut Universität MAINZ

verändert; dann gilt das Staudingersche Gesetz: $\eta_{sp}/C_{gm} = K_m \cdot M$, das besagt, daß die Viscosität von Celluloselösungen proportional dem Molekulargewicht ist (η_{sp} = spezifische Viscosität, C_{gm} = Konzentration in Grundmolen je Liter, K_m = eine Konstante, M = Molekulargewicht). Dabei zeigt sich, daß die typischen Verunreinigungen im Zellstoff, wie Pentosane und Mannane, nicht eine Erhöhung der Viscosität verursachen, sondern daß sie das Molekulargewicht zum Teil erheblich herabsetzen. Um daher die Molekulargewichtsbestimmung sinngemäß auswerten zu können, muß man die Zusammensetzung des Zellstoffs genau kennen, wozu man b) die Ergebnisse der Totalhydrolyse benutzt. Die Verfasser verwendeten Bariumcarbonat zur Entfernung der Schwefelsäure, um aschefreie Lösungen zu erhalten. Zur Bestimmung des Unvergärbaren neutralisierten sie mit Calciumcarbonat und verwendeten zur weiteren Analyse einen aliquoten Teil der filtrierten Lösung. Das in der Lösung suspendierte Lignin, das durch Adsorption von Zucker sonst einen erheblichen Fehler verursachen kann, muß abfiltriert und heiß ausgewaschen werden. Für die nun folgende Feststellung des Gesamtzuckers neutralisiert man eine Probe sorgfältig mit fester Soda und hat das entstehende Natriumsulfat bei der Titration zu berücksichtigen. Die Titration wird nach N. Schoorl[1]) mit Luffscher Lösung[2]) durchgeführt. Die Mannose bestimmt man als Bromphenylhydrazon in verdünnter alkoholischer Lösung, wobei eine Mindestmenge von Mannose zuzusetzen ist. Zur Bestimmung des unvergärbaren Restes wird nach Durchführung einer Gärung nochmals titriert. Dabei entstehen in gewissen Fällen Differenzen, die die Verfasser der Gegenwart von Uronsäuren zuschreiben. Das Glucosan wird als Differenz zwischen dem Gesamtzucker und der Summe der Hemicellulosen bestimmt. Über Galactose sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. c) Ausbeutebestimmung. Dazu gehört nicht nur die technische Ausbeute bei den verschiedenen Reinigungsoperationen, sondern auch die mengenmäßige Veränderung der einzelnen Bestandteile im Verlauf der Veredelung. Man behandelt bei 0° C mit 0,027%igem Chlordioxyd nach Erich Schmidt und E. Graumann[3]) fünfmal hintereinander und löst damit das Lignin praktisch vollständig heraus. Dann wird zur Entfernung der begleitenden Kohlenhydrate der Zellstoff sechsmal bei 20° C mit 8%iger Natronlauge behandelt und der so erhaltene, schon sehr reine Zellstoff wieder der Totalhydrolyse unterworfen. Zur Entfernung der letzten Reste von Begleitstoffen wurde eine alkalische Nachkochung vorgenommen. Bei einer Stoffdichte von 10% wurde mit 30% Soda, auf Zellstoff gerechnet, 2 Stdn. bei 170° C nachgekocht. Die Ankochzeit beträgt ¾ Stdn.

Zur Bestimmung der Leimfestigkeit bzw. Wasserdurchlässigkeit von Papieren besprechen A. Noll und K. Preiss[4]) die von ihnen verwendete „Schwimmkammer" aus Aluminiumblech mit Einrichtung zum Einspannen der zu prüfenden Papierblätter nach Art eines

[1]) Ztschrft. f. Untersuch. d. Lebensm. 58, 566 (1929). — [2]) G. Luff, vgl. diese Ztschrft. 42, 116 (1903). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 54, 1860 (1921). — [4]) Papierfabrikant 35, 213 (1937).

Küchensiebes, die auf einer Glaswanne mit Wasser schwimmt. Das Verfahren beruht darauf, daß sehr viele organische Substanzen, fast alle sauren, basischen und substantiven Farbstoffe unter der Quarzlampe meist mit einem lebhaften Farbenumschlag fluorescierend aufleuchten, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Eine besonders scharfe Reaktion gibt Fluorescein mit wasserfreier gepulverter Soda im Verhältnis 1:1000 gemischt. Man läßt die runden, ausgestanzten, unverletzten knickfreien Papierproben über Nacht liegen, damit sie sich der Temperatur des Raumes anpassen, und spannt sie dann in die Schwimmkammer ein. Man bestreicht sie auf der Innenseite mittels eines weichen Haarpinsels leicht mit der obigen Fluorescein-Sodamischung, läßt sie dann unter der Quarzlampe auf der mit destilliertem Wasser von 20° C gefüllten Glaswanne schwimmen und löst zu gleicher Zeit die Stoppuhr zur Zeitmessung aus. Die Reaktion gilt als eingetreten, wenn die ersten hellgelben Pünktchen aus der dunklen Umgebung (sowohl das Aluminium der Schwimmkammer als auch der trockne Indikator erscheinen im Quarzlampenlicht dunkel) blitzartig wie kleine Sternchen aufleuchten. Man setzt die Schwimmkammer zuerst mit leichter Schräghaltung ein, damit unter der Papierfläche keine Luftblase zurückbleiben kann, und führt jede Prüfung dreimal durch, und zwar auf beiden Seiten der Papierprobe. Sodann nimmt man das Mittel aus den jeweiligen drei Prüfungen jeder Papierseite. K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Kainrath.

Über die qualitative Analyse von Blattpigmenten ist von W. D. Bancroft und J. E. Rutzler[1]) eine Arbeit erschienen. Um festzustellen, welche Flavone die Vorläufer der Leuko-Anthocyane in Pflanzen sind, wurde eine Methode zur Analyse von Blattpigmenten ausgearbeitet, die wertvolle Dienste geleistet hat, obgleich die Grenzen ihrer Zuverlässigkeit unbekannt sind. Die Prüfung auf Flavone, Leuko-Anthocyane, Anthocyane und Anthocyanidine wird in der Weise durchgeführt, daß man die kleingeschnittenen frischen Blätter auf dem kochenden Wasserbad mit 2—10%iger Ameisensäure behandelt, bis der Extrakt nach dem Erkalten nicht mehr rosa oder rot gefärbt erscheint. Dies ist nach 6—24 Stdn. der Fall. Ist die Lösung farblos oder schwach gelb, so sind weder Anthocyane noch Anthocyanidine anwesend. Wird die gelbe Farbe auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge verstärkt, so sind Flavone zugegen. Wird sie nicht verstärkt, so setzt man Äther zu, der die gelbe Farbe aufnimmt. Sie stammt von Tswetts wasserlöslichem gelben Pigment unbekannter Konstitution. Rosa- oder Rotfärbung zeigt Anthocyane, Anthocyanidine oder beide an, die noch von Flavonen begleitet sein können. Ist der kalt bereitete Extrakt, zum Unterschied vom heiß bereiteten, farblos oder rosa, so sind praktisch alle Rot- oder Rosapigmente in der Leukoform zugegen. In diesem Fall erwärmt man zur Hydrolyse zweckmäßig 15—20 Min. mit

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2945 (1938).

5—10%iger Schwefelsäure. In Zweifelsfällen setzt man der kalten Lösung Butylalkohol zu, der die roten Pigmente aufnimmt. Um Anthocyane von Anthocyanidinen zu unterscheiden, setzt man Isoamylalkohol zum rosa gefärbten Ameisensäureextrakt zu. Nimmt dieser die ganze rosa Farbe auf, so besteht er aus Anthocyanidinen, bleibt er farblos, so handelt es sich um Anthocyane. Um Flavone daneben nachzuweisen, wird die rosa Ameisensäurelösung ausgeäthert. Der Äther wird abgetrennt und mit Ammoniak oder Natronlauge versetzt; Gelbfärbung zeigt Flavone an. Bleibt die gelbe Farbe im Äther, so handelt es sich wieder um das vorhin erwähnte Tswettsche Pigment. Wenn der Amylalkohol farblos bleibt, wird in seinem Rückstand wie zuvor auf Flavone geprüft; Anthocyanidine stören dabei.

Zur Untersuchung auf Carotine und Xanthophyll werden am besten die mit Ameisensäure extrahierten und wieder getrockneten Blätter verwendet. Man behandelt sie mit Petroläther oder Heptan (Siedepunkt 90—100°), der bei Anwesenheit von Carotin oder Xanthophyll grün gefärbt wird. Setzt man 90—95%iges Methanol zu, so geht Xanthophyll in dieses über.

Chlorophyll wird mit Methanol oder Methanol-Isoamylalkohol den Blättern vor oder nach der Behandlung mit Ameisensäure und Heptan entzogen. Es ist durch Grünfärbung des Alkohols, die aber auf Salzsäurezusatz verschwindet, kenntlich. Auch mit Benzol, das Chlorophyll aufnimmt, läßt es sich von Anthocyanen trennen.

Eine vereinfachte Methode besteht in der Extraktion der Blätter mit Methanol und Verteilung des Extraktes zwischen Äther und Wasser. Grünfärbung des Äthers zeigt Chlorophyll an. Dann setzt man Salzsäure zu. Wenn sie eine Rosafärbung der Wasserschicht hervorruft, so sind Anthocyane oder Anthocyanidine zugegen. Gelbfärbung der abgetrennten Ätherschicht auf Zusatz von Ammoniak zeigt Flavone an. Der Äther wird nach Zusatz von Heptan verdampft und 90—95%iges Methanol zugesetzt. Gelbe Farbe des Heptans bedeutet Carotin, gelbe Farbe des Alkohols Xanthophyll. P. Kainrath.

Die Bestimmung geringer Sulfatmengen durch Trübungsmessung.

Von

W. Volmer und F. Fröhlich.

[Eingegangen am 24. September 1943.]

Es wurden geringe Sulfatmengen mit 0,1—0,5 *mg* Schwefel quantitativ so bestimmt, daß unter bestimmten Bedingungen eine Bariumsulfattrübung erzeugt und photometriert wurde. Wie unsere Messungen zeigen, liefert diese Methode zuverlässige Werte bei der Bestimmung so geringer Mengen.

Es waren uns die Arbeitsweise v H. Mohler[1]) und die von ihm übernommene und mit nur geringen Änderungen versehene Vorschrift von E. Naumann und K. Naumann[2]) bekannt, wonach 20 *ccm* des zu untersuchenden Wassers mit 0,5 *ccm* 10%iger Salzsäure angesäuert werden und nach Zusatz von 1 *ccm* 1%iger Gummi arabicum-Lösung mit 5 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung die Bariumsulfattrübung erzeugt wird. Die Ansicht, daß der Zusatz von Gummi arabicum das Absitzen des Niederschlags durch Erhöhung der Viscosität verzögert, teilen wir nicht, weil wir unter den zitierten Fällungsbedingungen mit und ohne Gummi arabicum den gleichen Trübungsgrad erhielten und kein verschieden schnelles Absitzen feststellen konnten. Ebenso glauben wir nicht, daß der Zusatz der Säure, der die Abscheidung von Erdalkalicarbonaten verhindern soll, der Erzielung eines feinen Niederschlags entgegensteht. Tatsächlich erfolgt keine Trübung so verdünnter Sulfatlösungen bei neutraler Reaktion.

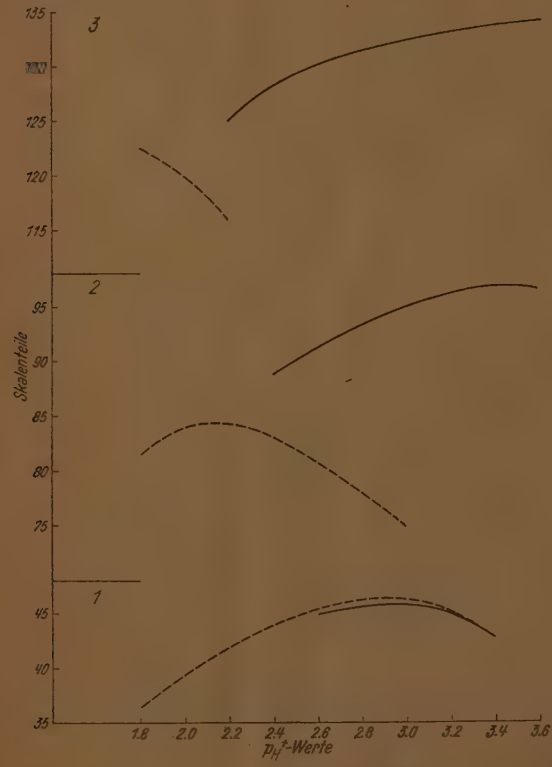
Eine genaue Prüfung der Methode von Mohler bzw. von E. Naumann und K. Naumann ergab, daß im allgemeinen ganz gute Werte, oft aber unerklärliche und ziemlich deutliche Abweichungen erhalten werden. Diese Tatsache veranlaßte uns zu einer genauen Überprüfung der Fällung und ihrer Bedingungen.

Zunächst ergab sich, daß eine überraschende Abhängigkeit des Trübungsgrades vom p_H-Wert besteht[3]), und zwar ist ein deutlicher Unterschied bei nur geringfügiger Verschiebung des p_H-Wertes zu messen, wobei wir den Ausschlag eines Selenzellen-Photometers von B. Lange

[1]) Diese Ztschrft. **92**, 15 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **97**, 81 (1934). — [3]) Siehe Abb. 52 (S. 402); durch Glykokollpuffer wird auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt. Bei Citratpuffer erfolgt keine Fällung, diese wird also durch bestimmte Zusätze verhindert.

als Maß der Trübung nahmen. Bei optimalen p_H-Werten erfolgt stets die maximale Trübung. Bei anderen ist sie fast immer geringer, zwar manchmal von maximaler Größe, jedenfalls aber nicht reproduzierbar.

Steigende Sulfatmengen bedingen einen niedrigeren optimalen p_H-Wert. Der p_H-Wert sinkt sehr schnell in Abhängigkeit von der Sulfatmenge. Beim Einsatz von 1 *ccm* 0,01 n-Na_2SO_4-Lösung ist er optimal 2,9,



Abhängigkeit der Trübung von der Säurestufe (Fällungsbedingungen siehe Beschreibung).
1. 1 *ccm* 0,01 n-Na_2SO_4-Lösung,
2. 2 *ccm* 0,01 n-Na_2SO_4-Lösung,
3. 3 *ccm* 0,01 n-Na_2SO_4-Lösung,
–·–·– ohne, ——— mit Gummi arabicum.

Abb. 52.

bei 2 *ccm* 2,1 und bei 3 *ccm* kleiner als 1,8. Diese beiden geschilderten Tatsachen schlössen wohl eine Nutzung der Methode für zuverlässige Messungen aus[1]), wäre nicht ein unerwarteter Einfluß geringer Gummi arabicum-Mengen erkannt worden, der, wie Abb. 52 zeigt, die maxi-

[1]) E. W. Toepfer und P. W. Boutwell, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 118 (1930); vgl. diese Ztschrft. 91, 159 (1933), stellen durch Salzsäure einen ungefähren p_H-Wert von 3,0 – 3,8 ein, erkennen aber nicht die Schwierigkeiten einer zuverlässigen Fällung ohne weitere Zusätze.

male Trübung bei nur langsam mit der Sulfatmenge steigenden p_H-Werten erreichen läßt und außerdem noch absolut höhere Ausschläge bedingt. Den Grund dieses sicher auch noch in anderer Beziehung als der vorliegenden analytischen Untersuchung interessanten Effekts kennen wir nicht[1]). Dieser öffnet uns aber den Weg zu einer zuverlässigen Messung. Gleichzeitig klären die Untersuchungen die Mißerfolge der Meßmethoden ohne p_H-Einstellung.

Der p_H-Wert wurde bei unseren Messungen, die mit der niedrigsten zuverlässig meßbaren Menge von 0,1 *mg* S[2]) beginnen und mit 0,5 *mg* S enden, also ein Intervall 1:5 umfassen, auf 3,2 eingestellt. Die geringe Verschiebung des optimalen p_H-Wertes für den maximalen Ausschlag mit der Menge erlaubt eine solche Festlegung des p_H-Wertes. Wichtig ist aber, wie die Abb. 53 zeigt, die Einhaltung geringer Pufferkonzentrationen und der Zusatz einer genügend großen Bariumchloridmenge, und zwar ist minimal das etwa 130fache der stöchiometrisch errechneten Menge erforderlich. Aber auch bei optimalen Fällungsbedingungen wird die maximale Trübung nicht erreicht, sondern z. B. nur ein Ausschlag von 43 Skalenteilen gegenüber 97,5, wenn nicht kräftig — etwa mittels Glasstabs — umgerührt wird.

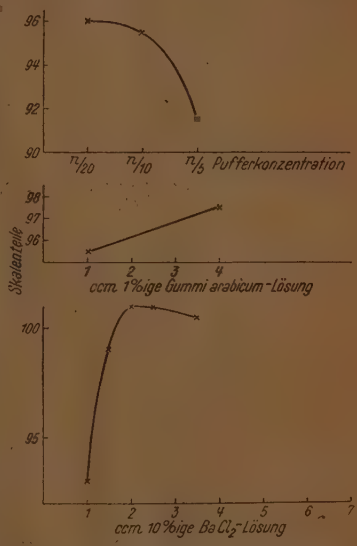


Abb. 53.

Einfluß verschiedener Fällungsbedingungen auf die Trübung (2 *ccm* Natriumsulfatlösung, $p_H = 3{,}2$). Obere Kurve: Einfluß der Pufferkonzentration (2 *ccm* 10%ige $BaCl_2$-Lösung; 1 *ccm* 1%ige Gummi arabicum-Lösung). Mittlere Kurve: Einfluß der Menge des Gummi arabicum-Zusatzes (Pufferkonzentration $^n/_{10}$; 2 *ccm* 10%ige $BaCl_2$-Lösung). Untere Kurve: Einfluß der Menge Bariumchlorid (Pufferkonzentration $^n/_{20}$; 4 *ccm* 1%ige Gummi arabicum-Lösung.

Wendet man nun alle genannten Erkenntnisse und Erfahrungen an, so erhält man die in Abb. 54 (S. 404) dargestellten Eichkurven. Es wurde dabei ein 0,05 n-Glykokollpuffer vom p_H-Wert 3,2 verwendet und nach Zusatz von 4 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum mit

[1]) Vgl. R. Ruyssen und J. Boone-van den Haute, Meded. Kon. Vlaamsche Acad. Wetensch. **3**, Nr. 3, S. 3 (1941); durch Chem. Zentrbl. **113**, II, 379 (1942). — [2]) Erfolgt bei noch geringeren Mengen als der genannten Mindestmenge ein Anreichern durch Eindampfen, so muß dieses bei niedrigeren Temperaturen und daher Unterdruck erfolgen, weil sonst Glasbestandteile in Spuren löslich sind und die Trübung außerordentlich verstärken.

4 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung unter Rühren gefällt. Die Kurve verbindet die Mittelwerte sehr vieler Einzelwerte, und zwar sind die Trübungen in verschiedenen Meßbereichen des Photometers gemessen, aber auf den empfindlichsten umgerechnet, wodurch sich die — hypothetischen — Ausschläge von über 100 ergeben. Die höchsten bzw. niedrigsten Meßwerte sind ebenfalls eingezeichnet. Die Abweichung vom Eichwert beträgt maximal etwa 1,5—3% bei 0,15—0,50 *mg* S und 6—10% bei der sehr geringen Menge von 0,08 *mg* S; im Durchschnitt ist der Fehler viel geringer gewesen.

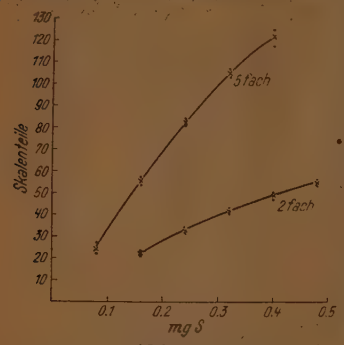


Abb. 54.
Eichkurve: × mittlere, · niedrigste bzw. höchste Meßwerte.

Es können geringe Sulfatmengen also nach der angegebenen Methode, die bestimmte Eigenheiten der sehr empfindlichen Fällung berücksichtigt, mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphat- und des Zink-Ions.

Von

Hugo Krause.

Aschaffenburg, Privat-Laboratorium.

[Eingegangen am 2. November 1943.]

Ein einigermaßen genaues und dabei rasch ausführbares titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Phosphat-Ion ist bisher nicht bekannt, da die Uranyl-Methode solchen Ansprüchen nicht genügt. Von den maßanalytischen Zinkbestimmungsverfahren mit Natriumsulfid und mit KaliumcyanoferratII ist namentlich das erstere umständlich, und beide setzen die Abwesenheit der meisten anderen Metalle voraus. Im folgenden wird nun eine Titrationsmethode sowohl für Phosphat- als auch für Zink-Ion beschrieben, die genaue Ergebnisse liefert, einfach in der Ausführung ist und wenig Zeit beansprucht. Erfordernis ist fast völlige Abwesenheit der Erdalkalimetalle; die häufiger vorkommenden Erden und viele Schwermetalle stören teils nicht, teils erst in größeren Mengen.

Das Verfahren beruht auf der Bildung des aus der Gewichtsanalyse des Zinks bekannten Ammoniumzinkphosphats in essigsaurer, reichlich

Ammoniumacetat enthaltender, kochend heißer Lösung. Unter diesen Bedingungen wird das Ammoniumzinkphophat in der bewegten Flüssigkeit in der Regel rasch krystallinisch, setzt sich gut ab, und man kann am Ausbleiben eines Trübungswölkchens beim Zutropfen der Zinklösung zur klar gewordenen Phosphatlösung scharf, innerhalb von 1—2 Büretten-tropfen gleich 0,025—0,05 *ccm*, die vollständige Ausfällung des Phosphat-Ions erkennen. Stets muß die Zinklösung zur Phosphatlösung fließen, nicht umgekehrt, da sonst die Reaktion viel an Schärfe verliert. Die Zinklösung, die das Zink als Chlorid, Sulfat oder Nitrat enthalten kann, darf nicht zu verdünnt sein; daher sind besonders genaue Büretten für die Titration nötig.

Je nachdem, ob man Phosphat- oder Zink-Ion titriert, hat man eine Zink- oder eine Phosphatlösung bekannter Stärke nötig.

Zur Herstellung einer für die Phosphattitration geeigneten Zinklösung geht man zweckmäßig von einer bei 18—20° gesättigten Lösung reinsten Zinkchlorids aus; man versetzt 53,5 *g* dieser Lösung mit 2 *ccm* Eisessig und füllt auf 1000 *ccm* auf. Das Zink wird gewichtsanalytisch als Ammoniumzinkphosphat bestimmt; der Gehalt der Lösung wird so festgestellt zu fast genau 20 *mg* Zn in 1 *ccm*; bei zwei Zubereitungen dieser Zinklösung waren die genauen Zinkgehalte 20,07 und 20,04 *mg* Zn in 1 *ccm*, entsprechend 30,08, bzw. 30,05 *mg* H_3PO_4.

Die Phosphatlösung wurde durch Auflösen von 0,1 Mol = 13,21 *g* reinstem Diammoniumhydrogenphosphat zu 1000 *ccm* hergestellt; da sie leicht von Pilzen befallen wird, muß sie 8—10 *g* Phenol enthalten. Daher färbt sie sich durch Eisenspuren allmählich leicht violett. Benzoesäure wirkt in den auflösbaren Mengen ungenügend. Auch hier wird der Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch festgelegt; er betrug 9,91 *mg* in 1 *ccm*.

Die Herstellung der Ammoniumacetatlösung geschah durch Neutralisieren von 50%iger Essigsäure mit Ammoniak gegen Lackmus und Verdünnen auf einen Gehalt von 25 Gewichtsprozent Ammoniumacetat; auch die im folgenden zum Ansäuern der Phosphatlösungen erwähnte Essigsäure war 50%ig.

Die zu untersuchende Phosphatlösung wird, wenn sie nicht annähernd neutral ist, mit Ammoniak bzw. mit Essigsäure annähernd lackmusneutral gemacht, mit 10—15 Volumprozent (nicht erheblich mehr) Essigsäure, dann mit mindestens einem Volumdrittel Ammoniumacetatlösung vermischt und im kochenden Wasserbad auf nahezu 100° erhitzt. Dieses Erhitzen erfolgt zweckmäßig in etwas weiten Reagensgläsern oder, bei größeren Flüssigkeitsmengen, in schlanken Bechergläsern, so daß die Lösung eine hohe Säule bildet. Die zufließende Zinkchloridlösung bildet zunächst weiße Wolken, die sich gleich zu Flocken verdichten; diese werden beim Rühren der heißen Lösung meist sehr

schnell dicht krystallinisch und die Fällung setzt sich dann rasch ab. Geschieht das Rühren mit einem Glasstab, sollen die Wandungen des Gefäßes nicht gerieben werden, da sich an den geriebenen Stellen Ammoniumzinkphosphat ablagert; dadurch wird das Glas trüb und die Beobachtung erschwert. Gegen Ende der Titration läßt man die Flüssigkeit nach dem Rühren, aber immer im kochenden Wasserbad, sich durch kurzes Ruhen klären; meistens wird sie so klar, daß man die zum Schluß nur schwachen Wölkchen durch die Zinklösung gegen einen dunklen Hintergrund gut erkennt. Dann ist immer wieder umzurühren und wieder Klärung abzuwarten, bis schließlich 1 Tropfen Zinklösung kein Wölkchen mehr erzeugt und damit die Titration beendet ist. Die Feststellung des Endpunkts erfordert also eine gewisse Zeit und die ganze Titration kann 20—30 Min., in besonderen Ausnahmefällen noch mehr, in Anspruch nehmen. Bedingung für scharfe Endpunktsbestimmung ist, daß die ganze Fällung dicht krystallinisch geworden ist; sie darf gegen Schluß der Bestimmung keinesfalls mehr auch nur zum kleinsten Teil flockig sein, wie es bei zu geringem Gehalt an Essigsäure mitunter vorkommt. Ein anderer Fall von flockiger Beschaffenheit der Fällung wird später erwähnt. Die dichte Fällung besteht bei 600facher Vergrößerung aus körnigen, rundlichen Kryställchen oder ganz kurzen, gedrungenen Stäbchen, die vielfach zu unregelmäßigen Gebilden verwachsen sind. Die flockige Fällung bildet dünne, meist einseitig zugespitzte Nadeln oder lange Stäbchen; beide sind oft zu dichten Strahlenbündeln verwachsen. Diese letztere Form scheint löslicher als die körnige zu sein, so daß die durch einen Tropfen Zinklösung lokal bewirkte hohe Zink-Ionen-Konzentration immer wieder eine feine, trübe Schliere auch nach dem Titrationsende bewirkt, ein Endpunkt also nicht sicher erkennbar wird. Oft ist es vorteilhaft, gegen Ende der Titration die klare Lösung vom Niederschlag größtenteils abzugießen und dann die Bestimmung zu beenden.

Enthält die zu analysierende Lösung weniger als 4 *mg* Phosphat-Ion in 1 *ccm*, so verschwindet die durch die Zinklösung bewirkte Trübung fast völlig beim Umschütteln; ebenso, wenn man zu einer stärkeren Phosphatlösung zunächst nur sehr wenig Zinklösung gibt. In beiden Fällen kommt der Niederschlag nach wenigen Minuten beim guten Rühren der heißen Flüssigkeit körnig krystallinisch heraus. Weniger als 2 *mg* H_3PO_4 in 1 *ccm* soll die zu untersuchende Lösung nicht enthalten, da sonst die Fällung ganz ausbleibt.

Analysenbeispiele.

1. Freie Phosphorsäure. 5,00 *ccm* der D.A.B. 6-Ware wurden zu 100 *ccm* verdünnt. In 10 *ccm* dieser Lösung wurden gewichtsanalytisch gefunden 0,1442 *g* H_3PO_4. Zur Titration machte man einmal 10 und einmal 20 *ccm* erst mit starkem Ammoniak annähernd lackmusneutral, dann gab man 1 *ccm* Essigsäure und 4 *ccm* Ammoniumacetatlösung bzw. das Doppelte zu und

titrierte in der beschriebenen Weise. Dabei traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Verbraucht wurden 4,83 bzw. 9,67 *ccm* der Zinkchloridlösung mit 20,07 *mg* Zn in 1 *ccm*, entspr. 30,08 *mg* H_3PO_4. Diese Lösung wurde zu allen Phosphattitrationen benutzt. Der Verbrauch entspricht 0,1453 und 0,2908 *g* H_3PO_4, liegt also ein klein wenig höher als ihren gewichtsanalytisch gefundenen Werten entspricht, wie es auch sein muß.

2. Natriumphosphat, teilweise entwässert, D.A.B. 6-Ware: 5,000 *g* wurden in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 1 *ccm* Essigsäure annähernd lackmusneutral gemacht und auf 100 *ccm* aufgefüllt. In 10 *ccm* wurden gewichtsanalytisch gefunden 0,1884 *g* H_3PO_4. Die Titration, in derselben Weise durchgeführt wie im Abschnitt 1, ergab in 10 und in 20 *ccm* 0,1889 und 0,3786 *g* H_3PO_4.

3. Trinatriumphosphat techn.: 5,000 *g* Salz wurden zu 100 *ccm* gelöst; je 10 *ccm* dieser Lösung wurden zur Analyse benutzt. Gewichtsanalytisch wurden gefunden 0,1389 *g* H_3PO_4. Zur Titration wurde die Lösung mit Essigsäure eben schwach sauer gemacht, dann gab man zu 10 *ccm* je 1 *ccm* Essigsäure und 4 *ccm* Ammoniumacetat und titrierte in bekannter Weise. In drei Analysen wurden verbraucht 4,62, 4,61 und 4,64 *ccm* $ZnCl_2$-Lösung, entsprechend 0,1390, 0,1387 und 0,1396 *g* H_3PO_4.

4. Diammoniumhydrogenphosphat: Titriert wurde die anfangs angegebene Normalphosphatlösung mit 9,91 *mg* H_3PO_4 in 1 *ccm*. Zusätze von Essigsäure und Ammoniumacetat erfolgten wie bei den Natriumsalzen. Für 10 und für 20 *ccm* Phosphatlösung wurden verbraucht 3,31 und 6,60 *ccm* Zinklösung, entsprechend 0,0996 und 0,1986 *g* H_3PO_4.

Mit dieser Normalphosphatlösung wurde auch der Einfluß kleiner Mengen von Aluminium- und Eisen^{III}-Salzen auf die Titration untersucht, was für die Analyse der künstlichen Phosphatdünger wichtig ist. Bei einem Gehalt von 15 und von 30 *mg* $Al_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$ in 10 *ccm* dieser Phosphatlösung wurden wieder 0,0995 *g*, bei 50 *mg* noch 0,0986 *g* und erst bei 75 *mg* deutlich zu wenig, nämlich 0,0954 *g* H_3PO_4 gefunden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden den 10 *ccm* Normalphosphatlösung jeweils 1, 1,5, 2 und 3 *ccm* einer 1%igen $FeCl_3$-Lösung zugesetzt und in der gleichen Folge 0,0993, 0,0996, 0,0990 und 0,0942 *g* H_3PO_4 gefunden. Bis zu 20 *mg* $FeCl_3$ in 10 *ccm* der Normalphosphatlösung sind die Ergebnisse noch gut. Kleine Mengen von frisch gefälltem Aluminium- und Eisen^{III}-phosphat werden also von der Zinkchloridlösung praktisch quantitativ zersetzt; es empfiehlt sich, bei dem Vorhandensein dieser flockigen Phosphatfällungen besonders gut zu rühren und der Umsetzung etwas mehr Zeit zu lassen.

5. Sekundäres Calciumhydrogenphosphat, $CaHPO_4 . 2\,H_2O$, D.A.B. 6-Ware: Da erheblichere Mengen Calcium-Ion in der zu titrierenden Lösung nicht vorhanden sein dürfen, wurde folgendermaßen gearbeitet.

3,000 *g* des Salzes wurden mit 10 *ccm* Wasser angerührt, mit 6 *g* 50%iger Schwefelsäure vermischt und auf dem kochenden Wasserbad 40 Min. unter öfterem Umrühren erhitzt. Nach etwa 25 Min. ist die Masse dickklumpig und erscheint ziemlich trocken; nach weiteren 10—15 Min. wird sie unter starkem Schwinden schmierig. Sie wird nun mit 10 *ccm* heißem Wasser verrührt, auf eine möglichst kleine Nutsche abgesaugt und neunmal mit je 5 *ccm* Wasser nachgewaschen. Das zehnte Waschwasser, 3 *ccm*, wurde für sich aufgefangen; es gab nach 15 Min. langem Erhitzen im kochenden Wasserbad keine Molybdänreaktion auf Phosphorsäure. Das klare Filtrat wurde tropfenweise mit starkem Ammoniak versetzt bis zur bleibenden leichten Trübung, dann mit 10 *ccm*

Essigsäure, wodurch die Trübung wieder verschwand, und schließlich auf 100 *ccm* aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurden zwei Titrationen von je 10 *ccm* nach Zusatz von jedesmal 4 *ccm* Ammoniumacetatlösung ausgeführt und 5,80 und 5,81 *ccm* Zinklösung verbraucht, was 0,1745 und 0,1748 *g* H_3PO_4 entspricht. Die Gewichtsanalyse über das Molybdat und Wägung als Magnesiumpyrophosphat ergab 0,1739 *g* H_3PO_4. Demnach ist ein sehr geringer, unter dem einer gesättigten Gipslösung liegender Kalkgehalt in der zu prüfenden Lösung ohne Nachteil.

Bei allen Titrationen wurde die Ammoniumzinkphosphat-Fällung durch Umrühren oder starkes Schütteln rasch körnig krystallinisch, setzte sich gut ab und der Endpunkt der Titration war scharf erkennbar.

Phosphattitrationen in einigen Düngemitteln.

Bei diesem besonders wichtigen Anwendungsgebiet erfolgten die Herstellung der Lösungen und die gewichtsanalytischen Kontrollbestimmungen nach den Vorschriften im Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), herausgegeben vom Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten, Band II, Die Untersuchung von Düngemitteln, von Prof. Dr. Ludwig Schmitt; Verlag J. Neumann, Neudamm u. Berlin 1941.

Dieses Werk wird im folgenden kurz mit Mb. bezeichnet.

1. Rohphosphat[1]): Die Auflösung erfolgte nach Mb. Seite 51, Abschnitt b), die Gewichtsanalyse nach N. v. Lorenz, Mb. Seite 56 u. f. Erhalten wurden in zwei Bestimmungen derselben Aufschlußlösung 1,2964 und 1,3002 *g* Ammoniumphosphormolybdat, entsprechend 42,7 und 42,9 *mg* P_2O_5 in 0,15 *g* Rohphosphat, also im Mittel 28,5%.

Die gleiche Aufschlußlösung diente auch zur titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung. Die Flüssigkeit enthielt in 1 *ccm* etwa 120 *mg* Schwefelsäure, daher kaum noch nachweisbare Spuren von Calcium, mit Rhodan-Ion eben noch nachweisbare Mengen an EisenIII, dagegen deutliche, wenn auch unerhebliche Mengen an Aluminium. Sie erschien deshalb zur direkten Titration geeignet.

Je 20 *ccm* der Aufschlußlösung wurden zunächst auf 10 *g* eingedampft. Praktisch würde man bei Anwendung der Titriermethode die Aufschlußlösung nicht nach Mb. auf 500, sondern nur auf 250 *ccm* auffüllen und von dieser Lösung dann 10 *ccm* ohne weiteres zur Titration vorbereiten. Die eingedampfte Lösung wurde nach dem Erkalten mit einigen Kubikzentimetern starkem Ammoniak, zuletzt tropfenweise, versetzt, bis die flockige Aluminiumphosphatfällung beim Umschütteln eben nicht mehr ganz verschwand, dann mit 1 *ccm* Essigsäure und 6 *ccm* Ammoniumacetatlösung und kochend heiß titriert. Die nötige Klärung für scharfe Endpunktsbestimmung erfolgte hier

[1]) Rohphosphat und Superphosphat verdanke ich der Fa. Fahlberg-List, Aktiengesellschaft, Magdeburg-Südost. Da ihre Lager an hochwertigem Superphosphat damals völlig geräumt waren, konnte die Firma nur ein etwa 14,5%iges Superphosphat zur Verfügung stellen. Für das später zu erwähnende Thomasphosphatmehl habe ich der Fa. Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke, Völklingen (Westmark), zu danken.

etwas langsam, so daß die Titrationen 30—40 Min. erforderten; es entstand ein gut körnig krystallinisches Ammoniumzinkphosphat. Verbraucht wurden 2,63, 2,65 und 2,65 *ccm* Zinklösung in drei Bestimmungen, was im Durchschnitt 57,5 *mg* P_2O_5 entspricht. Da diese Werte hier aus 0,20 *g* Rohphosphat gefunden wurden, erhält man in genügender Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse 28,8%.

2. Superphosphat: Es wurden unabhängig voneinander zwei Lösungen, I und II, nach Mb., Seite 55, Nr. 3, a) hergestellt. Die Gewichtsanalyse der in der Hauptsache als Calciumdihydrogenphosphat gelösten Phosphorsäure erfolgte nach der Ammoniumcitratmethode laut Mb., Seite 63, b). Lösung I ergab 14,35, Lösung II 14,41% P_2O_5 im Superphosphat.

Eine unmittelbare Titration der Phosphorsäure war hier nicht durchführbar. Auch nach stundenlangem Erhitzen im kochenden Wasserbad blieb die Fällung teilweise flockig und setzte sich ungenügend ab; ein Endpunkt der Titration ließ sich nicht feststellen. Hier zeigte sich die Seite 406 erwähnte Langstäbchen- und Nadelform des Ammoniumzinkphosphats besonders ausgeprägt und die Körnerform trat stark zurück. Daher wurde in ähnlicher Weise wie bei der Seite 407 beschriebenen Analyse des sekundären Calciumhydrogenphosphats gearbeitet.

25 *ccm* der Superphosphatlösung wurden auf etwa 3 *g* eingedampft, mit 0,3 *g* 50%iger Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad etwa 20 Min. erhitzt, bis die Masse über ein breiiges Stadium zu einer ganz dünnen Schmiere geworden war. Diese wurde mit 3 *ccm* Wasser heiß aufgenommen und durch ein Goochtiegel-Siebplättchen, das mit einem etwa 3,5—4 *cm* Durchmesser besitzenden und daher an der Trichterwand etwa 1 *cm* hoch etwas faltig, aber doch dicht anliegenden, vorher gut angefeuchteten Papierfilter versehen war, in ein weites Reagensglas hinein abgesaugt. Dann wurde noch sechsmal mit je 1,7—2 *ccm* Wasser nachgewaschen; das gesondert aufgefangene siebente Waschwasser, 2 *ccm*, gab bei 15 Min. langem Erhitzen im kochenden Wasserbad keine Molybdänreaktion auf Phosphorsäure mehr. Das höchstens 15 *ccm* betragende klare Filtrat wurde mit wenigen Tropfen Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, dann mit 2 *ccm* Essigsäure und 6 *ccm* Ammoniumacetatlösung versetzt und wie immer heiß titriert. Gibt man gleich etwa $^3/_4$ des zu erwartenden Verbrauchs an Zinkchloridlösung auf einmal zu, so wird die Fällung bei gutem Rühren ziemlich schnell dicht-krystallin, setzt sich gut ab, und man kann die Titration mit scharfer Endpunktsbestimmung in 20 bis 30 Min. durchführen. Drei Analysen in der Superphosphatlösung I ergaben völlig übereinstimmend einen Verbrauch von 3,30 *ccm* Zinkchloridlösung, entsprechend 71,9 *mg* P_2O_5. Diese sind hier in 0,5 *g* Superphosphat enthalten, also 14,38%, in bester Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse. In der Superphosphatlösung II wurden 14,40% P_2O_5 gefunden.

3. Thomasphosphatmehl: Hier handelt es sich um die Bestimmung der in 2%iger Citronensäure löslichen Phosphorsäure. Da aber gefälltes Ammoniumzinkphosphat in Citronensäurelösung wie in Ammoniumcitratlösung leicht löslich ist, kann eine solche Phosphorsäurelösung mit Zinklösung nicht titriert werden. Versuche, in der eingedampften Citronensäurelösung des Thomasmehls die Citronensäure durch Erhitzen oder

durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu zerstören und dann das Titrationsverfahren noch anzuwenden, hatten keine befriedigenden Ergebnisse.

Es wurde daher versucht, die Citronensäure durch eine ähnlich wirkende, die Titration mit Zinklösung aber nicht störende organische Säure zu ersetzen. Weinsäure verhält sich zu Ammoniumzinkphosphat wie Citronensäure, kommt also nicht in Frage; mit Essigsäure ist der p_H-Wert der 2%igen Citronensäurelösung, der für die Wirkung wohl von Bedeutung sein wird, nicht erreichbar; dagegen zeigt eine 1,3%ige Ameisensäurelösung den gleichen Stufenwert von etwa 2,3 wie die 2%ige Citronensäurelösung. Zwar löst freie Ameisensäure ebenfalls gefälltes Ammoniumzinkphosphat auf, nicht aber wird dieses von Ammoniumformiat gelöst. Die lösende Wirkung der freien Ameisensäure konnte also durch reichlichen Zusatz von Ammoniumacetat praktisch ausgeschaltet werden.

In Versuch 1 geschah die Extraktion des Thomasmehls daher genau nach Mb., Seite 53, a, nur daß statt 2%iger Citronensäurelösung 1,3%ige Ameisensäurelösung benutzt wurde. Nach der Extraktion war der Stufenwert der Flüssigkeit auf etwa 3,6 gestiegen. Die gewichtsanalytische Bestimmung der gelösten Phosphorsäure geschah nach der Eisencitratmethode Mb., Seite 62, Nr. 3, a, *α*) und ergab 14,4% P_2O_5 im Thomasmehl. Dagegen wurden in zwei verschiedenen, genau nach Mb. mit 2%iger Citronensäure erhaltenen Lösungen 16,0 und 16,1% P_2O_5 im Thomasmehl gefunden.

Bei Versuch 2 wurde genau wie bei Versuch 1 gearbeitet, jedoch statt 30 Min. 40 Min. geschüttelt. Die gewichtsanalytische Bestimmung wie bei Versuch 1 ergab abermals 14,4% P_2O_5.

In Versuch 3 wurde die Ameisensäure bei 35—36° zur Einwirkung gebracht, sonst wurde wie bei Versuch 1 gearbeitet. Wegen der höheren Temperatur wurden nach dem Auffüllen auf 500 *ccm* noch 3,5 *ccm* der 1,3%igen Ameisensäurelösung zugegeben, damit nach Erreichen von Zimmertemperatur das Volumen der Lösung genau 500 *ccm* betrug. Hier wurden gewichtsanalytisch wie bei Versuch 1 gefunden 14,35% P_2O_5.

Endlich wurde in Versuch 4 eine 2%ige Ameisensäurelösung genau nach Mb. zur Extraktion benutzt und wieder nach der Eisencitratmethode (Mb.) 14,4% P_2O_5 gefunden.

Trotz der nicht unerheblich verschiedenen Extraktionsbedingungen liefert also die Ameisensäure-Ausschüttelung recht konstante Werte, hier im Durchschnitt 14,38%. Wenn man diese Zahl um 12% erhöht, erhält man den P_2O_5-Wert der Citronensäure-Ausschüttelung. Ließe sich durch ein umfangreiches Versuchsmaterial erhärten, daß der Citronensäure-P_2O_5-Wert hinreichend konstant 12% über dem Ameisensäure-P_2O_5-Wert liegt, wäre letztere Säure an Stelle der teueren Citronensäure und damit auch das zeitsparende Titrationsverfahren mit Zinklösung zur P_2O_5-Bestimmung anwendbar. Im Gegensatz zum Citronensäureverfahren gehen mit der 1,3%igen Ameisensäurelösung nur Spuren von Eisen und Aluminium in Lösung und diese ist nach der Filtration nicht gelbgrün, wie

mit Citronensäure, sondern fast farblos, in dicken Schichten durch Vanadin schwach bläulich. Verhältnismäßig reichlich enthält sie Calcium; in 25 *ccm* wurden 0,1032 *g* CaO gefunden, außerdem auch 0,0148 *g* SiO_2, beides in Lösung nach Versuch 1.

Mit dieser Lösung wurde auch die Titration der Phosphorsäure durchgeführt. 25 *ccm* wurden auf etwa 4 *g* eingedampft und mit 0,5 *g* 50%iger Schwefelsäure versetzt, wodurch eine dickbreiige Masse entstand, die noch 20 Min. auf kochendem Wasserbad erhitzt wurde. Der recht trockne Rückstand wurde mit 3 *ccm* Wasser aufgenommen und in gleicher Weise wie bei der Analyse des Superphosphats beschrieben, gut abgesaugt und sechsmal mit je 1,5 *ccm* Wasser ausgewaschen. Das siebente, gesondert aufgefangene Waschwasser gibt nach 15 Min. im kochenden Wasserbad keine Molybdänreaktion auf Phosphorsäure mehr. Das klare Filtrat, das nicht mehr als 12 *ccm* betragen soll, macht man auch hier mit starkem, tropfenweise zugesetztem Ammoniak annähernd lackmusneutral, dann mischt man 1,5 *ccm* Essigsäure und 6 *ccm* Ammoniumacetatlösung zu und titriert wie üblich. Wegen der geringen Phosphorsäurekonzentration gibt 1 *ccm* der Zinkchloridlösung zunächst noch keine bleibende Trübung; die Fällung erscheint erst nach mehreren Minuten langem Erhitzen unter gutem Rühren in körnig krystallinischer Form. Bei dem weiteren Zusatz der Zinklösung verzögert sich das Krystallinischwerden der Fällungen ebenfalls immer etwas, so daß die ganze Titration durchschnittlich gut 30 Min. Zeit erfordert. Insbesondere nach Zugabe der allerletzten Tropfen Zinklösung muß immer einige Minuten unter Rühren erhitzt werden, um einen scharfen Endpunkt der Titration zu erreichen. Verbraucht wurden in drei Bestimmungen mit je 25 *ccm* Lösung nach Versuch 1 an Zinklösung 1,68, 1,70, 1,70 *ccm*, entsprechend 36,6, 37,0 und 37,0 *mg* P_2O_5 in 0,25 *g* Thomasmehl, also im Durchschnitt 14,74%, in befriedigender Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse.

Die Anwendung der titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung würde bei der Untersuchung der Handelsdünger beträchtliche Ersparnisse an Zeit und wertvollen Chemikalien bedeuten. Die Brauchbarkeit der Methode müßte aber erst durch zahlreiche Versuche an einem umfangreichen Versuchsmaterial geklärt und in Einzelheiten noch durchgearbeitet werden, eine Aufgabe, die ich berufeneren Stellen, insbesondere den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten, überlassen muß.

Titration der Zink-Ionen.

Das Seite 407 angegebene Verfahren zur Untersuchung von Diammoniumhydrogenphosphat auf den PO_4'''-Gehalt ist auch die Methode für die Bestimmung des Zinks. Gleich eingangs wurde darauf hingewiesen, daß die zu prüfende Zinklösung zur Normalphosphatlösung fließen muß. Irgend größere Mengen starker Mineralsäuren in ersterer müssen zuvor durch Ammoniak weitgehend neutralisiert werden, wobei jedoch noch kein bleibender Niederschlag in der Zinklösung entstehen darf. Hier soll jetzt noch über den Einfluß einer Reihe anderer Metall-Ionen in der Zinklösung auf die Titration berichtet werden.

Salze der Alkalimetalle stören nicht, wogegen solche der eigentlichen Erdalkalimetalle nur in Spuren vorhanden sein dürfen. Magnesium

dagegen stört selbst in großen Mengen nicht; auch kleine Mengen von Aluminium- und EisenIII-Salzen dürfen, wie schon früher gezeigt, zugegen sein. ChromIII-Salze werden mit Ammoniumzinkphosphat gefällt und verhindern dessen Dichtwerden, so daß kein Endpunkt der Titration deutlich wird. Auch Kobalt fällt mit dem Phosphat teilweise aus und färbt es violett bis himmelblau; es tritt aber keine Erschwerung im Dichtwerden des Phosphats ein und bei Mengen bis zu etwa 25% vom Zinkgehalt an Kobalt liefert die Titration des Zinks noch richtige Werte. Ein Nickelgehalt bis zu 50% vom Zink störte weder die Titration noch deren Ergebnisse. Mangan ist nur in ganz geringen Mengen unschädlich; Blei, Wismut, Zinn, QuecksilberI und Silber dürfen überhaupt nicht in merklichen Mengen zugegen sein. Ein Kupfergehalt bis 50% von dem des Zinks ist ohne Einfluß, obwohl sich etwas Kupfer mit blaßblauer Farbe auf dem Phosphat niederschlägt. Noch weniger stören Cadmium und QuecksilberII; bis zu 100% vom Zink an diesen Metallen beeinträchtigen weder die Ausführung noch die Ergebnisse der Titration.

Durch die Ausführung der zahlreichen gewichtsanalytischen Phosphorsäurebestimmungen hat mich meine Tochter Luise Krause unterstützt.

Quantitative Bestimmung von Blei, Nickel, Kobalt, Zinn und Antimon durch innere Elektrolyse.

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 4. November 1943.]

Die mannigfaltige Anwendung, welche die von Cl. Ullgren[1]) erstmalig im Jahre 1868 vorgeschlagene Galvano- oder Autoelektroanalyse namentlich in den letzten Jahren gefunden hat, und die Unterschiedlichkeit der Geräte, mit welchen sie ausgeführt wird, geben Veranlassung, diese von H. J. S. Sand[2]) als „innere Elektrolyse" bezeichnete Arbeitsweise einer systematischen Untersuchung zu unterziehen.

Nachdem der Verfasser zusammen mit T. Todoroff[3]) an Hand der Kupferfällung nicht nur die elektrochemisch wichtigen Größen, den Einfluß der Stromlinienverteilung, den der Anolytkonzentration, den der Konzentrations- und der chemischen Polarisation und des inneren Widerstandes studiert, sondern auch praktisch wichtige Anwendungen gezeigt hat, ist die Ausdehnung dieser Methode auf andere elektroanalytisch bestimmbare Metalle gegeben.

---

[1]) Diese Ztschrft. 7, 442 (1868). — [2]) Analyst 55, 309 (1930); vgl. diese Ztschrft. 83, 127 (1931). — [3]) Mitteilungen darüber erscheinen demnächst in der Ztschrft. f. Elektrochem. und in der Chem. Ztg.

Unter Verwendung des im folgenden ausführlich beschriebenen Gerätes wurde die Fällung von Blei, Antimon, Zinn, Kobalt und Nickel studiert und die Trennung des Kobalts von Nickel versucht.

Das Gerät.

Es besteht aus einem galvanischen Element, in dem sich ein analytisch verwertbarer Vorgang abspielt. Kathode ist ein Platinnetz (äußeres oder inneres Netz aus dem Fischerschen Doppelnetz), Anode ein Stab aus kompaktem Metall (Zink, Magnesium, Aluminium u. a. m.), der derartig in die Achse des Fischerschen Rührstativs eingespannt ist, daß er um diese rotieren kann. Die Anode ist so lang, daß die Stromlinien zwischen ihr und der sie konzentrisch umgebenden Kathode den kürzesten Weg haben. Ihre Stärke (Durchmesser) beträgt etwa 10 *mm*. Sie steckt in den meisten Fällen in einer Dialysierhülse von 16 × 100 *mm*, die den Anolyten enthält und durch einen diese verschließenden Stopfen an der Achse gehalten wird. Bei ihrer Rotation dreht sich also die Hülse mit. Die ganze Anordnung taucht in ein Becherglas, das den Katholyten, d. h. die zu analysierende Lösung, enthält und von unten beheizt werden kann. Metallteile der Achse, die nicht aus Anodenmaterial bestehen, werden durch einen geeigneten Überzug (Paraffin) geschützt. Kathode und Anode werden entweder durch ein kurzes Stück Metalldraht oder durch ein Ampèremeter mit niedrigem Meßbereich kurz geschlossen. Die Anlegung eines Voltmeters mit ebenfalls niedrigem Meßbereich und die einer Meßvorrichtung für das Kathodenpotential empfiehlt sich. In gewissen Fällen wird ein niedrigohmiger Regulierwiderstand in die Kurzschlußleitung eingefügt, um Ströme konstanter Stärke oder Werte eines konstanten Kathodenpotentials einhalten zu können.

Die Untersuchungen.

1. Die Fällung des Bleis. Diese hat als erster P. S. Tutundžić[1]) beschrieben. Nach seinen Erfahrungen sind eine schwach essigsaure Lösung und der Zusatz von Gelatine notwendig, um eine vollständige und gleichzeitig auch festhaftende Abscheidung zu erhalten. Nach den eigenen Erfahrungen[2]) gelingt die Fällung — auf einem Kupferniederschlag — auch aus der salpetersauren Lösung, doch wurde sie nicht quantitativ verfolgt. Die neueren Versuche zeigten, daß man Blei sowohl aus salpetersaurer als auch aus schwach essigsaurer Lösung quantitativ fällen kann, und zwar 0,05—0,1 *g* Pb in 125 *ccm* Lösung, die mit 0,25 *ccm* konz. Salpetersäure versetzt sind oder neben 0,5 *ccm* Essigsäure 10 *ccm* 20%ige Natriumacetatlösung enthalten. Ein Zusatz von Gelatine ist nicht erforderlich, denn wenn auch die Fällungen nicht sehr fest haften, so lassen

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **237**, 38 (1938); vgl. diese Ztschrft. **123**, 127 (1942). — [2]) Dissertation T. Todoroff, Aachen 1943.

sie sich doch ohne Verlust von der anhaftenden Lösung durch Abspülen befreien. Bei der Fällung aus salpetersaurer Lösung ist der Niederschlag feiner krystallin als bei derjenigen aus essigsaurer Lösung. Sein Aussehen ist metallisch stahlgrau. Als Anode diente eine solche aus reinstem Magnesium in einer gesättigten Lösung von Magnesiumnitrat, die sich ihrerseits in einer Diffusionshülse befand und gleichzeitig als Rührer konstruiert war. Die Verwendung von Sulfaten, also von Magnesiumsulfat, verbietet sich, da dieses in den Katholyten gelangt und dann entweder Blei als Bleisulfat der Elektrolyse entzieht oder sich als solches auf der Kathode niederschlägt. Es treten somit sowohl Unter- als auch Übergewichte auf. Zink als Anodenmaterial liefert zu kleine Stromstärken, die Fällung dauert zu lange, so daß Blei-Ionen in den Anolyten eintreten und Blei als schwarzer Überzug auf der Anode erscheint. Es empfiehlt sich jedoch, die Stromstärke den Wert von 0,1 Amp. nicht überschreiten zu lassen, was durch Einschalten von äußerem Widerstand erreicht wird. Das Potential der Kathode bzw. die elektromotorische Kraft der Meßkette mit einer Bezugselektrode bekannten Potentials steigt um 0,3 V, die Fällung von 0,06 *g* Pb beansprucht etwa 20—25 Min. Nach dieser Zeit war die Prüfung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff negativ. Die Fällung erfolgt bei Zimmertemperatur.

2. Die Fällung des Nickels. Die Fällung dieses Metalles hat A. Hollard[1]) aus dem ammoniakalischen Elektrolyten durchgeführt. Eine Nachprüfung mit der von ihm verwendeten Apparatur erfolgte nicht, dagegen gelang sie mit der hier gebrauchten auch nicht, ebensowenig wie die Kupferfällung aus dem genannten Komplexbildner. Alle Versuche, den inneren Widerstand der Anordnung zu verkleinern, führten zu einer unvollständigen Abscheidung bzw. zu einer Nickelabscheidung auf der Anode. Verringert man den Überschuß an Ammoniak des bekannten von H. Fresenius und F. Bergmann[2]) empfohlenen Elektrolyten, so beobachtet man wohl eine erhöhte Nickelabscheidung (hohe Stromstärke), jedoch trübt sich der Elektrolyt infolge von Hydroxydausscheidung. Setzt man erneut Ammoniak hinzu, so sinkt die Stromstärke augenblicklich. Es ist also der Komplex, der die Abscheidung stark verzögert. Greift man dagegen zu einem schwach essigsauren, mit Natriumacetat gepufferten Elektrolyten, wie er auch bei Elektrolyse unter äußerer Stromzufuhr verwendet wird [E. F. Smith[3])], so gelingt die Fällung, d. h. man erhält einen hellen, festhaftenden Nickelniederschlag. Während jedoch der Katholyt sich als frei von Nickel erweist (Prüfung mit Dimethylglyoxim), ist es der Anolyt nicht. Die Nickel-Ionen diffundieren in diesen hinein, und es kommt vor allen Dingen darauf an, die Fällung so zu beschleunigen, daß eine Diffusion nicht ein-

[1]) Bull. Soc. Chim. de France (3) **29**, 116 (1903). — [2]) Diese Ztschrft. **19**, 314, 320 (1880). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1595 (1904).

tritt oder doch in erträglichen Grenzen bleibt. Eine Temperaturerhöhung begünstigt zwar die elektrolytische Abscheidung, aber auch die Diffusion zur Anode. Magnesium als Anodenmaterial liefert die gewünschte schnelle Abscheidung, erkennbar an der erhöhten Stromstärke, wohingegen eine Verminderung des inneren Widerstandes durch Fortlassen der Diffusionshülse zu einem schwarzen, lackartigen Überzug führt.

Nach den ausgeführten Versuchen hat es den Anschein, als ob die Diffusion in den Anolyten nicht ganz vermieden werden könne. Beim Einhalten der unten angegebenen günstigsten Fällungsbedingungen kann aber, wie durch besondere Versuche ermittelt wurde, die verlorengehende Nickelmenge innerhalb der Fehlergrenzen gegenüber der Bestimmung mit Dimethylglyoxim gehalten werden.

Die günstigsten Fällungsbedingungen liegen bei etwa 0,15 *g* Nickel, 0,5 *ccm* Essigsäure und 20 *ccm* 10%ige Natriumacetatlösung in 125 *ccm* Gesamtvolumen. Als Anode dient Magnesium in gesättigter Magnesiumsulfatlösung. Temperatur 40° C. Man taucht die Elektroden in den auf die vorgesehene Temperatur vorgewärmten Elektrolyten, da die Diffusion zum Anolyten sofort nach Eintauchen, auch unter Strom beginnt. Die Abscheidung von 0,15 *g* Ni dauert etwa 55 Min. — Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen scheint auch hier die Gegenwart von salpetriger Säure störend oder doch verzögernd zu wirken, wie dies auch bei der Fällung aus ammoniakalischer Lösung bekannt ist.

3. Die Fällung des Kobalts. Die Übertragung der Fällungsbedingungen vom Nickel auf das Kobalt zeigte die Bildung eines blauen Niederschlags von Kobalthydroxyd während der Elektrolyse, der sich durch Zusatz von Essigsäure leicht wieder in Lösung bringen ließ. Der Metallniederschlag ist grau und festhaftend. Das Metall kann als Nitrat oder Chlorid vorliegen. Man gibt zu seiner Lösung 15 *ccm* Essigsäure und 15 *ccm* 20%ige Natriumacetatlösung. Als Anode dient Magnesium in Magnesiumchloridlösung. Bei 40° C werden 0,05 *g* Co in 55 Min. abgeschieden. Katholyt und Anolyt sind dann frei von Co nach Prüfung mit Ammoniumsulfid. Zink kommt als Anode nicht in Betracht, da es eine zu niedrige Stromstärke liefert, infolge deren sich dann Kobalt als schwarzer Überzug auf der Anode abscheidet.

Gegenüber der Fällung durch äußere Stromzufuhr gilt für beide Metalle, daß eine Verunreinigung des Niederschlages durch Kohlenstoff nicht in Betracht kommt, da eine Zersetzung der Essigsäure an der Anode nicht stattfindet. Durch Vermeidung des ammoniakalischen Elektrolyten und die Verwendung löslicher Anoden werden auch die mit ihr verbundenen Fehler der Fällung anodischen Platins bei zu langer Dauer der Elektrolyse umgangen.

4. Versuche zur Trennung von Nickel und Kobalt. Auf Grund der Unterschiede im Säuregehalt, der von Nickel und Kobalt zu

deren Einzelfällung benötigt wird, wurde eine Trennung beider Metalle versucht. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Fällung eines Gemisches der beiden Metalle eine starke Änderung des Abscheidungspotentials nicht auftritt. Den einzigen Anhalt gibt vielleicht eine Farbänderung der Lösung, die bei ungefähr gleichen Gehalten an beiden Metallen von ursprünglich Rosa über Farblos zu Grün wechselt, um schließlich wieder farblos zu werden. Unterbricht man die Fällung beim Auftreten der ersten Farblosigkeit oder beim Erscheinen der grünen Färbung, so sind die ersten Anteile Nickel bereits gefällt worden, was sich nicht nur aus dem Gewicht, sondern auch bei der Prüfung einer Auflösung der gefällten Metalle ergibt. Sobald die Konzentration des Kobalts auf einen bestimmten Betrag gesunken ist, scheidet sich Nickel mit ab, obwohl sich noch Kobalt in der Lösung befindet.

5. Die Fällung des Zinns. Diese Fällung erfolgte aus salzsaurer Lösung gegenüber einer Magnesiumelektrode in gesättigter Magnesiumchloridlösung. 0,05—0,12 *g* Sn können aus 100—125 *ccm* Lösung, der 3 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt wurden, in 60 Min. bei 40° C gefällt werden. Tritt während der Elektrolyse eine Trübung auf, so vergrößert man den Säurezusatz; die Fällung erfolgt auf das ungeschützte Platinnetz, das man in der Besenflamme des Gebläses ausglüht, falls es nach dem Ablösen eines zuvor gefällten Zinn-Niederschlages schwarz geworden ist. Zink kommt als Anode nicht in Betracht, da die Fällung zu lange dauert und sich infolgedessen Zinn auf ihr in schwammiger Form niederschlägt.

Diese Abscheidungsart ist berufen, alle bisher vorgeschlagenen elektrolytischen Zinnfällungsweisen abzulösen, und zwar sowohl diejenige aus thioalkalischem, als auch diejenigen aus oxalsaurem Elektrolyten, gleichgültig, ob man hierbei die Oxalsäure als Säure und als Komplexbildner oder als anodischen Depolarisator verwendet. Von der Fällung aus rein salzsaurer Lösung unterscheidet sie sich dadurch, daß ein solcher Depolarisator nicht benötigt wird[1]).

6. Die Fällung des Antimons. Nach der erfolgreichen Fällung des Zinns war eine ebensolche bei Antimon zu erwarten. Die Versuche ergaben das Gegenteil. Wohl kann man dieses Metall sowohl aus stark schwefelsaurer als auch aus salzsaurer wie weinsaurer Lösung und auch aus der von S. Lj. Jovanovitch[2]) empfohlenen schwach schwefelsauren Lösung vollständig fällen, aber man erhält in keinem Falle festhaftende Niederschläge. Diese sind schwarz und schwammig und lösen sich zumeist schon während der Elektrolyse von der Kathode ab. Gleichwohl lohnt

[1]) Fischer-Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl., S. 182 (1926). Die chemische Analyse, Bd. IV/V, 3. Aufl. in Bearbeitung. — [2]) Diese Ztschrft. 114, 415 (1938).

es sich, die Bemühungen um eine gute Abscheidung mitzuteilen. Als Anodenmaterial wurde sowohl Zink als auch Magnesium, aber auch das trägere Aluminium verwendet, jedoch ohne Erfolg. Nach einer Mitteilung von N. S. Krupenio[1]) soll sich Antimon beim Kontakt des Platinnetzes mit einem erbsengroßen Stück Kobalt gut abscheiden. In Ermangelung eines solchen Stückes wurde das innere Netz eines Platindoppelnetzes nach A. Fischer[2]) durch innere Elektrolyse mit etwa 2 *g* Kobalt in 7 Operationen überzogen. Es wurde mit dem äußeren Netz kurzgeschlossen und in den nach Jovanovitch vorbereiteten Elektrolyten gebracht. Auf der Kathode, aber auch auf der Anode schied sich Antimon ab, während sich der Niederschlag von basischem Sulfat löste und die Lösung selbst eine Rosafärbung annahm. Die Fällung war außerdem unvollständig. Ein gleicher Versuch mit Nickel als Anodenmaterial scheiterte ebenfalls. Versuche unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas stehen noch aus. Im übrigen wurden alle sonst im Rahmen der inneren Elektrolyse anwendbaren Kunstgriffe vergeblich angewendet.

Die Ergebnisse.

Trotz der aufgezeigten Mißerfolge lehren die Versuche, daß praktische Vorteile mit der Anwendung der inneren Elektrolyse verbunden sind. Der Fortfall von Störungen durch anodische Vorgänge dürfte sich auch noch in anderen Fällen bemerkbar machen. Sie treten zu denjenigen der Einsparung von leicht löslichen Platinanoden und von Stromquellen und zu den theoretischen Einsichten und den Vorteilen der einfacheren Darstellung der Elektroanalyse[3]).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Fällung des Bleis aus salpetersaurem Elektrolyten, die des Nickels und Kobalts aus essigsaurem und die des Zinns aus salzsaurem Elektrolyten möglich ist. Die Trennung Nickel von Kobalt gelang nicht, wie auch eine festhaftende Antimonfällung durch innere Elektrolyse nicht erzielt wurde.

Bei der Durchführung der Versuche erfreute ich mich der Mitarbeit von M. Stratmann, die durch geldliche Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht wurde.

Aachen, 2. November 1943.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 592 (1936); vgl. diese Ztschrft. **118**, 31 (1939/40). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 444 (1911). — [3]) A. Fischer-A. Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden, 3. Aufl. in Bearbeitung.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

Zur Fällung des Rheniums verschiedener Wertigkeit als Sulfid.

Von

W. Geilmann.

Nach Versuchen von **Fr. Wiechmann †, Fr. W. Wrigge** und anderen.

[Eingegangen am 17. November 1943.]

Lösungen des siebenwertigen Rheniums werden durch Schwefelwasserstoff unter bestimmten Versuchsbedingungen quantitativ gefällt, so daß selbst kleinste Mengen bei Verwendung von „Spurenfängern" zur Abscheidung gebracht werden.

Dies gilt nicht ohne weiteres für Lösungen, die Rhenium in komplexer Bindung oder in niedrigerer Wertigkeitsstufe enthalten. Nur nach besonderen Arbeitsvorschriften ist eine quantitative Fällung zu erzwingen, so daß beim gleichzeitigen Vorliegen von Verbindungen verschiedener Wertigkeitsstufen eine einfache Schwefelwasserstoff-Fällung das gesamte Rhenium nicht zur Abscheidung bringt, es sei denn, daß durch vorhergehende Oxydation alles Rhenium in die siebenwertige Stufe übergeführt und nach der für Perrhenat gültigen Vorschrift gearbeitet wurde.

Beständiger sind in wäßriger und saurer Lösung die Verbindungen des drei- und vierwertigen Rheniums, während die des fünf- und sechswertigen meist schnell in solche des vier- und siebenwertigen disproportionieren und die noch niedrigerer Wertigkeit sich an der Luft schnell oxydieren. Eine systematische Prüfung kann sich daher auf Verbindungen des drei- und vierwertigen Rheniums beschränken.

1. Verhalten des dreiwertigen Rheniums zu Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung.

Von Verbindungen des dreiwertigen Rheniums wurde das rote, gut haltbare Rheniumtrichlorid herangezogen, das durch thermische Zerlegung des bei der Einwirkung von Chlorgas auf das Metall gebildeten Rheniumpentachlorids leicht in völliger Reinheit zu erhalten ist[1]).

Frisch bereitete Lösungen abgewogener Mengen des reinen Präparates wurden den Versuchen zugrunde gelegt, die sich auf das Verhalten zu Schwefelwasserstoff in Lösungen verschiedener Acidität bei wechselnder Temperatur und Zeit sowie bei der Druckfällung erstreckten.

Das außerordentlich umfangreiche Zahlenmaterial, das so gewonnen wurde, läßt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Bereits in 0,05—0,1 n-salzsaurer Lösung wird innerhalb von 1 bis 2 Stdn. bei Zimmertemperatur Rhenium praktisch vollständig ausgefällt.

---

[1]) W. Geilmann, Fr. W. Wrigge und W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mathem. phys. Kl. 1932, S. 579.

Wird die Konzentration der freien Salzsäure auf mehr als 2—3fach normal gesteigert, so entziehen sich merkliche Rheniummengen der Fällung, so daß Verluste von ½ bis zu mehreren Milligrammen auftreten, Mengen, die auch durch stark verlängerte Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht zur Ausscheidung kommen. Wird die Fällung in der Wärme (75—80°) vorgenommen, so tritt die lösende Wirkung der Salzsäure noch stärker hervor, was sich durch eine Verlängerung der Fällungszeit in schwach saurer Lösung (0,05—0,2 n) und Vergrößerung der nicht zur Ausscheidung kommenden Sulfidmengen ausprägt.

Die Druckfällung[1]) aus schwach saurer Lösung (etwa 0,05—0,2 n) führt in 1—2 Stdn. zur quantitativen Ausscheidung eines gut filtrierbaren Sulfides. Aber auch hier besteht die Neigung, besonders in etwas stärker saurer Lösung, zu Minusfehlern, die aber meist unter 0,1 *mg* verbleiben.

Etwas günstigere Ergebnisse werden beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung erhalten, wo der Einfluß der Säure erst bei wesentlich höherer Konzentration merkbar wird. Die lösende Wirkung ist, absolut gesehen, wesentlich geringer als bei Salzsäure, so daß eine quantitative Fällung aus 1—2 n-Säure durch einfaches Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte und in der Wärme erfolgt. Rheniummengen von 20—50 *mg* werden aus 100—200 *ccm* Flüssigkeit innerhalb von 2—3 Stdn. ausgeschieden, wobei im Ergebnis keine größeren Abweichungen vom Sollwert als — 0,1 *mg* beobachtet werden. Auch bei der Druckfällung aus schwefelsaurer Lösung macht sich der Einfluß der Säure weniger stark geltend. In 1—2 Stdn. ist die quantitative Abscheidung von etwa 0,05 *g* Rhenium aus 0,05—2,5 n-Säure möglich, wobei die Abweichungen vom Sollwert selten mehr als 0,1 *mg* betragen, freilich fast immer negativer Art sind.

Versuche, eine quantitative Fällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung zu erreichen, versagten bzw. führten in vernünftigen Zeiträumen auch nicht näherungsweise zu einer quantitativen Abscheidung. So blieben nach 6stündiger Einwirkung 1—6 *mg* Rhenium gelöst, entsprechend 5—30% der angewendeten Menge. Im übrigen wurde ein sehr feinkörniger, schlecht filtrierbarer und leicht durchlaufender Niederschlag erhalten.

Ebenso konnte durch unmittelbaren Zusatz von Ammoniumsulfid zur mit Ammoniak neutralisierten Rheniumtrichloridlösung keine Besserung erreicht werden. Selbst bei stundenlanger Behandlung sowohl in der Kälte als auch in der Wärme entzogen sich mehrere Milligramme der Fällung.

Wird die 1—2 Stdn. mit Ammoniumsulfid behandelte Rheniumtrichloridlösung vorsichtig angesäuert, so fällt zunächst Schwefel und dann

[1]) Betreffs Druckfällung siehe W. Geilmann und G. Lange, diese Ztschrft. 126, 321 (1943).

ein schwarzer, flockiger Sulfidniederschlag aus, der sehr gut zu filtrieren und auszuwaschen ist. Die Fällung ist anscheinend quantitativ, denn bei der Überführung des Sulfides in die Nitronverbindung werden Werte gefunden, die sich mit den Sollwerten völlig decken, sie meistens sogar um 1—2 zehntel Milligramm überschreiten. Infolge des Mitfallens reichlicher Schwefelmengen ist die Oxydation des Sulfides mit Lauge und Wasserstoffsuperoxyd etwas schwieriger. Außerdem werden leicht Nitronniederschläge erhalten, die durch schwefelhaltige Nitronverbindungen verunreinigt sind, wodurch die merklichen Pluswerte verursacht werden. Bereits rein äußerlich unterscheiden sich derartig verunreinigte Nitronfällungen von den reinen Rheniumniederschlägen. Sie sind körnig oder gar langfaserig krystallisiert und färben sich beim Trocknen dunkel, manchmal sogar schwarz.

Lösungen des Rheniumtrichlorids verhalten sich zu Ammoniumsulfid also ganz so, wie es von Perrhenatlösungen bereits bekannt ist[1]). Nicht besonders geprüft wurde die Frage, ob nicht doch nach sehr langem Stehen eine quantitative Fällung möglich ist, da sie für die praktische Analyse ohne jede Bedeutung sein dürfte.

Wird eine Lösung des dreiwertigen Rheniums mit Wasserstoffsuperoxyd und Lauge behandelt, so erfolgt schnelle Oxydation, und nach dem Verkochen des Überschusses an Oxydationsmitteln kann das Rhenium nach den für die Fällung des Perrhenates mit Schwefelwasserstoff gültigen Vorschriften durchgeführt werden, ein Verfahren, das zweifellos am sichersten zu unbedingt zuverlässigen Rheniumwerten führt, wie die folgenden Zahlenangaben dartun.

Tabelle I.

Fällung von Rheniumtrichlorid als Sulfid nach vorhergehender Oxydation.

Angewendet $ReCl_3$ *mg*	Entsprechend Re *mg*	Oxydiert mit	Re gefunden *mg*	Fehler *mg*
0,1502	95,60	$H_2O_2 + NaOH$	95,55	— 0,05
0,2122	135,07		134,90	— 0,17
0,1982	125,91		125,93	+ 0,02
0,1390	88,47	$H_2O_2 + NH_3$	88,63	+ 0,16
0,2122	135,07	Na_2O_2-Schmelze	134,70	— 0,37
0,1871	119,09		118,85	— 0,24

Daß aber auch bei der unmittelbaren Fällung des dreiwertigen Rheniums durchaus brauchbare Zahlen zu erhalten sind, erweisen die in

[1]) Ida und W. Noddack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **181**, 1, 18 (1929). — W. Geilmann und F. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 289, 297 (1931).

der Tabelle II wiedergegebenen Analysenwerte, die bei Innehaltung der nachstehenden Arbeitsvorschrift erhalten wurden.

„Die Lösung wird mit Salz- oder Schwefelsäure so eingestellt, daß sie in bezug auf freie Säure 0,1—1 n ist. In der Kälte wird in die nicht mehr als 250 *ccm* betragende Flüssigkeit 2—3 Stdn. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, wonach die über dem dicht und gut filtrierbar fallenden schwarzen Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheinen muß, falls keine anderen färbenden Ionen zugegen sind.

Der Niederschlag wird auf ein Asbestpolster abgesaugt, mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, etwa 0,1 n-Säurelösung gewaschen, in

Tabelle II.

Fällung von $ReCl_3$-Lösungen mit Schwefelwasserstoff.

Fällungsart	Säure	Re angewendet *mg*	Re gefunden *mg*	Fehler *mg*
Kälte, Einleiten von H_2S	0,1 n-HCl	28,12	28,00	— 0,12
	0,6 n-HCl	28,65	28,66	+ 0,01
	1,0 n-HCl	23,84	23,70	— 0,14
	0,1 n-H_2SO_4	20,68	20,50	— 0,18
	1,0 n-H_2SO_4	21,40	21,35	— 0,05
	2,0 n-H_2SO_4	20,42	20,40	— 0,02
Druckfällung	0,05 n-HCl	20,65	20,55	— 0,10
	0,2 n-HCl	27,35	27,30	— 0,05
	0,5 n-HCl	31,25	31,20	— 0,05
	0,05 n-H_2SO_4	25,78	25,68	— 0,10
	1,0 n-H_2SO_4	21,78	21,73	— 0,05
	2,0 n-H_2SO_4	30,46	30,37	— 0,09

üblicher Weise[1]) oxydiert, in Nitroperrhenat übergeführt und ausgewogen. Soll die ‚Druckfällung' durchgeführt werden, so ist die in bezug auf Säure 0,1—1 n-Lösung in der für das Perrhenat[2]) beschriebenen Weise zu verarbeiten und eine Erhitzungszeit von etwa 1 Stde. innezuhalten."

Über die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Sulfides ist nichts Genaueres zu sagen. Die Analyse der durch Waschen mit Alkohol und Äther bzw. Aceton vom Wasser befreiten und im Vakuum getrockneten Niederschläge führte zu Formeln, die ein zwischen 3,6 und 2,4 schwankendes Verhältnis von S zu Re aufwiesen.

[1]) W. Geilmann und F. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 289 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 227 (1932). — [2]) W. Geilmann und G. Lange, diese Ztschrft. **126**, 421 (1943).

Wurden die Niederschläge mit Schwefelkohlenstoff extrahiert oder einige Zeit bei Luftabschluß mit einer 10%igen wäßrigen Natriumsulfitlösung erwärmt, um aus ihnen den freien Schwefel zu entfernen, so ergaben sich nach dem Trocknen Produkte mit einem zwischen 1,92:1 und 2,20:1 schwankenden S/Re-Verhältnis.

Wenn die Fällung mit reinstem, aus zunächst verflüssigtem Gas erhaltenen Schwefelwasserstoff in völlig luftfreier Lösung in reinstem Stickstoffstrom durchgeführt wurde und der anfallende Niederschlag in besonderer Apparatur unter völligem Ausschluß von Luft filtriert, gewaschen und getrocknet werden konnte, zeigte sich ebenfalls in ihm ein Verhältnis S/Re nahezu wie 2:1 (genauer 2,13—2,2:1).

Demnach kann man annehmen, daß ReS_2 ausfällt, vielleicht im Gemisch mit etwas Re_2S_7 bzw. freiem Schwefel. Anscheinend ist auch aus wäßriger Lösung kein Sulfid der Formel Re_2S_3 zu erhalten, was im vollen Einklang mit dem bei der chemischen Untersuchung des Systems Rhenium-Schwefel gewonnenen Erfahrungen stehen würde[1]).

2. Verhalten des vierwertigen Rheniums bei der Schwefelwasserstoff-Fällung.

Als Beispiel für das Verhalten des vierwertigen Rheniums wurde das durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Rheniumpulver und Kaliumchlorid zu erhaltende Kaliumrheniumhexachlorid K_2ReCl_6 gewählt, das nach einfachem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure als reines, recht luftbeständiges Salz zu erhalten ist[2]).

Es ist bekannt, daß seine salzsaure Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht bzw. außerordentlich langsam gefällt wird[3]) und daß in stärker saurer Lösung, wie sie für die Abscheidung des Sulfides aus Perrhenatlösungen verlangt wird, eine Fällung unterbleibt bzw. nur sehr langsam und in geringstem Maße erfolgt, so daß eine angenäherte Trennung von vier- und siebenwertigem Rhenium durch Schwefelwasserstofffällung durchaus angängig ist[4]).

Im Gegensatz zur einfachen Schwefelwasserstoff-Fällung erfolgt bei der „Druckfällung" eine Ausscheidung von Sulfid, dessen Menge mit abnehmender Säurekonzentration wächst und in schwach saurer Lösung vollständig wird. In salzsauren Lösungen, die in bezug auf Säure schwächer

[1]) R. Juza und W. Biltz, Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 498 (1931) oder Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, System-Nr. 70, Rhenium, S. 117 bis 119 (1941). Vgl. auch das Verhalten von $ReCl_3$ zu NaOH, es fällt ein sehr unbeständiges Oxydhydrat, das beim Erwärmen Wasser unter H_2-Entwicklung zersetzt und übergeht in $ReO_2.H_2O$. W. Geilmann und Fr. W. Wrigge, Ztschrft. f. anorg. Chem. **214**, 239 (1933). — [2]) H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und E. M. Stoddart, Journ. Chem. Soc. London 1931, S. 2266. — [3]) E. Enk, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 791 (1931). Ida und W. Noddack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **214**, 166 (1933). — [4]) W. Geilmann und L. C. Hurd, Ztschrft. f. anorg. Chem. **213**, 336 (1933).

als 2 n sind, tritt stets quantitative Abscheidung ein. Bei schwefelsauren Lösungen ist diese noch möglich aus Flüssigkeiten, die in bezug auf H_2SO_4 5 n, ja sogar 10 n sind. Die Fällung erfolgt in üblicher Weise, wobei eine Erhitzungszeit von 1—1½ Stdn. sich als ausreichend erweist. Ausgefällt wird ein wasserhaltiges Sulfid ReS_2, das nach dem Auswaschen mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Säure (1—3%) in Natronlauge und Perhydrol gelöst und mit Nitron gefällt wird.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens zeigt zur Genüge die Tabelle III, in der die beobachteten Abweichungen praktisch bedeutungslos sind, so daß die „Druckfällung" aus schwach saurer Lösung durchaus zu empfehlen ist, um so mehr, da, wie bereits gezeigt wurde, unter gleichen Bedingungen auch Perrhenate zu fällen sind.

Tabelle III.

Druckfällung von vierwertigem Rhenium aus saurer Lösung.

Säure-Konzentration	Fällungszeit Stdn.	Re angewendet *mg*	Re gefunden *mg*	Fehler *mg*
Salzsäure 0,1 n	1	19,03	18,88	— 0,15
1,2 n	1	20,57	20,50	— 0,07
1,2 n	1	31,41	31,48	+ 0,07
1,8 n	1	59,51	59,51	± 0
2,0 n	1,5	19,80	19,55	— 0,25
Schwefelsäure 0,1 n	1,5	23,97	23,89	— 0,08
0,5 n	2,0	17,64	17,49	— 0,15
1,0 n	2,0	19,31	19,24	— 0,07
5,0 n	1,8	18,97	19,01	+ 0,04
10,0 n	2,0	18,97	18,57	— 0,40

Ammoniumsulfid oder Alkalisulfid sind zu einer quantitativen Abscheidung des Sulfides nicht imstande. In den sulfalkalischen Lösungen erfolgt wohl die Bildung eines Niederschlages und eine langdauernde Verfärbung der Lösung, eine auch nur annähernd restlose Fällung des Rheniums tritt jedoch in vernünftigen Zeiträumen nicht ein. Diese ist jedoch sofort zu erreichen, wenn die einige Zeit erwärmte sulfalkalische Lösung angesäuert wird. Es fällt ein grobflockiger, mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von ReS_2, dessen weitere Verarbeitung keine besonderen Schwierigkeiten macht, der jedoch durch seinen oft reichlichen Schwefelgehalt die Ursache zu Plusfehlern bei der Nitronfällung bildet, wenn die oxydierte Lösung unmittelbar mit Nitron gefällt werden sollte.

Da diese Fällung gelegentlich praktische Bedeutung gewinnen kann, sei eine erprobte Vorschrift angeführt.

„Die Rheniumlösung wird, falls sie sauer sein sollte, zunächst mit Ammoniak oder Natronlauge nahezu neutralisiert; dann wird sie je 100 *ccm*

mit 5—10 *ccm* farbloser Ammoniumsulfid- oder der gleichen Menge 10%iger Natriumsulfidlösung versetzt. Sie bleibt ½—1 Stde. auf dem kochenden Wasserbad stehen. Dann wird mit Salzsäure unter starkem Schütteln oder Rühren neutralisiert und ein Überschuß von 5 *ccm* konz. Salzsäure zugefügt. Nach kurzem Stehen in der Wärme setzt sich der Sulfidniederschlag gut ab, während die überstehende Lösung völlig farblos erscheint[1]). Es wird in üblicher Weise durch ein Asbestpolster filtriert und gut mit angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Anschließend erfolgt die Überführung in Perrhenat und die Fällung des letzteren in bekannter Weise."

Einige der bei der Erprobung des Verfahrens erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengestellt. Sie entsprechen durchaus allen Anforderungen, obgleich die Neigung zu Überwerten deutlich hervortritt.

Tabelle IV.

Fällung von vierwertigem Rhenium aus sulfalkalischer Lösung.

Verfahren	Säureüberschuß	Re angewendet *mg*	Re gefunden *mg*	Fehler *mg*
$(NH_4)_2S$	5 *ccm*	45,48	45,62	+ 0,14
		29,60	29,60	± 0
	20 *ccm*	29,55	29,65	+ 0,10
		45,10	45,03	— 0,07
Na_2S	5 *ccm*	33,20	33,35	+ 0,15
		42,26	42,23	— 0,03
	20 *ccm*	29,29	29,35	+ 0,06
		57,66	57,77	+ 0,11
NH_3-Zusatz u. Einleiten von H_2S zur Sättigung	5 *ccm*	30,45	30,41	— 0,04
		48,27	48,37	+ 0,10
	20 *ccm*	29,65	29,70	+ 0,05
		60,15	60,30	+ 0,15

Die Angabe für den Säureüberschuß gibt die Menge an Kubikzentimetern konz. Salzsäure, die je 100 *ccm* Lösung über dem Neutralisationspunkt hinaus zugesetzt wurde.

Selbstverständlich ist auch die Sulfidfällung nach den für die Perrhenate gültigen Vorschriften möglich, wenn zunächst durch Lauge und Superoxyd das vierwertige Rhenium oxydiert wurde. Jedoch ist zu

[1]) Ist die Lösung rötlich oder gelblich gefärbt, so ist dies ein Zeichen für die Unvollständigkeit der Fällung. Durch weiteres Erwärmen und häufiges Rühren wird die Lösung fast immer farblos und die Ausscheidung vollständig, vorausgesetzt, daß der Säurezusatz richtig bemessen worden ist.

berücksichtigen, daß die Oxydation bei Komplexsalzen öfter Schwierigkeiten macht und langsam verläuft.

Das unterschiedliche Verhalten des Rheniums in verschiedener Wertigkeitsstufe bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff läßt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Bei der Fällung durch einfaches Einleiten des Gases in die warme oder kalte Lösung werden Verbindungen des siebenwertigen Rheniums, also im wesentlichen Perrhenate, nur aus stärker mineralsaurer Lösung quantitativ gefällt.

Bei Verbindungen des vierwertigen Rheniums fällt in stärker saurer Lösung praktisch kein Sulfid aus, in sehr schwach saurer Lösung kann eine Fällung eintreten, die aber für quantitative Zwecke unbrauchbar ist.

Verbindungen der dreiwertigen Valenzstufe fallen nur in schwach saurer Lösung aus.

2. Bei der Druckfällung ist in allen drei Fällen eine schnelle quantitative Abscheidung zu erreichen, und zwar aus schwächer saurer Lösung.

Charakteristisch für die Schwefelwasserstoff-Fällung ist die Beobachtung, daß eine bestimmte, aber nicht sehr eng begrenzte Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der Lösung Voraussetzung für die quantitative Abscheidung in kürzerer Zeit ist.

3. In allen drei Wertigkeitsstufen ist eine quantitative Ausscheidung von Rheniumsulfid möglich, wenn die Lösungen zunächst mit genügend Alkalisulfid und nach einiger Einwirkungszeit mit einem entsprechenden Säureüberschuß versetzt werden.

Infolge des oft reichlichen Mitfallens von Schwefel macht die Weiterverarbeitung Schwierigkeiten, so daß dieses Verfahren wohl auf Ausnahmefälle beschränkt bleibt, um so mehr, da es auch als Trennungsverfahren nicht brauchbar ist.

Eine allgemein anwendbare Fällungsmethode dürfte die Druckfällung sein, nach der aus Lösungen von Salzen verschiedener Wertigkeitsstufe das gesamte Rhenium ohne besondere Kunstgriffe zu fällen ist. Wurde beispielsweise ein Gemisch von 0,1875 *g* $KReO_4$, 0,0982 *g* K_2ReCl_6 und 0,0855 *g* $ReCl_3$ mit einem Sollgehalt von 0,2134 *g* Re der Druckfällung unterworfen, so fand man 0,2132 *g* Re, eine Menge, die mit der angewendeten auf — 0,20 *mg*, also hinreichend genau, übereinstimmt. Bei anderen, hier nicht einzeln aufgeführten Gemischen betrugen die Abweichungen zwischen Soll- und gefundenem Wert maximal $\pm$ 0,2 *mg*, um in den meisten Fällen um $\pm$ 0,1 *mg* zu schwanken.

Eine wesentliche Erleichterung kann die Tabelle V (S. 426) bei der praktischen Laboratoriumstätigkeit bieten, in der die für die Fällung der verschiedenen Valenzstufen des Rheniums günstigen Säuremengen je 100 *ccm* Lösung und ihre Aciditäten in Normalität angegeben sind. Bei Salzsäure beziehen sich die Zahlen auf die käufliche konz. Säure (D 1,19),

bei der Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Volumenteile der üblichen konz. Säure und Wasser. Für die Benutzung der Tabelle ist keine besondere Erläuterung erforderlich; sie ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst.

Tabelle V.

Acidität von Rheniumlösungen zur Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Fällung	Säure	Re^{VII}	Re^{IV}	Re^{III}
Einleiten von H_2S	HCl	3—4 n 30—50 *ccm*	— —	0,05—1,0 n 0,5—10 *ccm*
	H_2SO_4	2—5 n 6—15 *ccm*	— —	0,05—5 n 0,2—15 *ccm*
Druckfällung	HCl	0,15—0,6 n 1—5 *ccm*	0,1—1,2 n 1—10 *ccm*	0,05—0,6 n 0,5—5 *ccm*
	H_2SO_4	0,2—5 n 0,5—15 *ccm*	0,2—5 n 0,5—15 *ccm*	0,05—5 n 0,2—15 *ccm*
Alkalische Fällung	HCl	1—3 n 10—30 *ccm*	0,5—3 n 5—30 *ccm*	0,5—3 n 5—30 *ccm*

Zusammenfassung.

Es werden die Bedingungen mitgeteilt, unter denen Lösungen der Salze des drei- und vierwertigen Rheniums mit Schwefelwasserstoff gefällt werden können.

In der Druckfällung liegt ein Verfahren vor, nach dem Gemische von Salzen verschiedener Valenzstufen des Rheniums gefällt werden.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin-R.

I. Teil.

Von

F. Richter.

Veröffentlichung aus dem chem. Laboratorium der Fa. Agil-Chemie, Berlin-Oberschöneweide.

[Eingegangen am 13. Dezember 1943.]

I. Einleitung.

Das zuerst von E. Eegriwe[1]) genannte empfindliche Aluminiumreagens Eriochromcyanin-R ist verschiedentlich zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums auf colorimetrischem oder photometrischem

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929) und **108**, 268 (1937).

Weg ausgewertet worden. Die bisher bekanntgewordenen Verfahren gründen sich größtenteils auf Eegriwes Mitteilungen hierüber oder aber auf die Arbeiten von F. Alten[1]) und seinen Mitarbeitern. Das Verfahren von F. Alten beschränkt sich auf die Bestimmung von Al-Mengen von 5—100 γ, während in jüngerer Zeit W. Koch[2]) ein Verfahren zur Bestimmung von Al-Mengen bis zu 250 γ veröffentlicht hat (Al-Bestimmung im Stahl). Interessante Anregungen gab insbesondere die Arbeit von Th. Millner[3]) über die Grundlagen des Verfahrens bzw. die im Anschluß veröffentlichte Arbeit von Th. Millner und F. Kunos[4]) über die Bestimmung von Al-Mengen von 1—15 γ. Auf Grund der genannten wichtigsten Arbeiten über die Al-Eriochromcyanin-Reaktion ergibt sich etwa das folgende zusammenfassende Bild:

a) Eriochromcyanin bildet mit $Al^{\cdots}$ in wäßriger Lösung einen rotvioletten Farblack, dessen Bildung vom p_H-Wert der Lösung abhängig ist. Alle genannten Autoren bevorzugen eine mehr neutrale Reaktion der Versuchslösungen etwa vom p_H-Wert 5,4 (Millner) oder 6,0 (Alten, Koch usw.). Der Farblack wird auch in ausgesprochen sauren Lösungen gebildet, jedoch nicht im alkalischen Gebiet (oberhalb $p_H = 7{,}0$).

b) Der Reaktionsverlauf bis zur Ausbildung eines Farbmaximums für den gebildeten Farblack ist stark von der Zeit abhängig. In dem bevorzugten (mehr neutralen) Aciditätsbereich ($p_H = 5{,}4$ bis 6,0) ist ein relativ konstantes Farbmaximum erst nach etwa 20 Stdn. erreicht (Millner). Im ausgesprochen sauren Gebiet ($p_H = 3{,}8$) wird ein solches Farbmaximum zwar wesentlich schneller erreicht, jedoch wird trotzdem übereinstimmend von allen Autoren für ihre praktischen Bestimmungsmethoden das mehr neutrale Gebiet bevorzugt, hauptsächlich wegen der im sauren Gebiet viel stärkeren Eigenfärbung von Eriochromcyanin, die im neutralen Gebiet nur unwesentlich ist.

c) Der rotviolette Al-Farblack hat nach Millner eine molekulare Zusammensetzung von $Al : (ER)_3$, was einem Gewichtsverhältnis von 1:52,2 (Al:Eriochromcyanin) entspricht.

d) Die Eigenfarbe von Eriochromcyanin in wäßrigen Lösungen ist gleichfalls stark vom p_H-Wert abhängig. In sauren Lösungen (p_H-Wert etwa 3,8) ist die Farbstofflösung rotorange gefärbt; in mehr neutralen Lösungen (p_H-Wert 5,4 bis 6,0) dagegen gelborange. Diese Tatsache veranlaßt Millner zu der Vorstellung, daß in saurer Lösung rotorange gefärbte ER_3-Moleküle vorwiegend oder ausschließlich gebildet werden,

[1]) F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg, diese Ztschrft. **96**, 91 (1934); ferner: F. Alten, B. Wandrowsky und E. Hille, Angew. Chem. **48**, 273 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 130 (1936). — [2]) Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 37 (1938); Stahl u. Eisen **58**, 952 (1938); vgl. diese Ztschrft. **123**, 217 (1942). — [3]) Diese Ztschrft. **113**, 83 (1938). — [4]) Diese Ztschrft. **113**, 102 (1938); ferner diese Ztschrft. **92**, 253. 260 (1933).

dagegen in neutraler Lösung gelborange ER_n-Moleküle. Zur Reaktion mit Al sind jedoch allein nur ER_s-Moleküle befähigt, nicht aber ER_n-Moleküle. Damit erklärt sich nach Millner die unter b) erwähnte Tatsache, daß die Farblackbildung in saurer Lösung zeitlich schneller beendet ist als in neutraler, da in sauren Lösungen bereits ER_s-Moleküle vorliegen; in neutraler Lösung müssen sich solche Moleküle erst wieder aus den ER_n-Molekülen bilden, was zeitlich erst nach 20—44 Stdn. der Fall ist.

e) Ein weiterer Faktor ist die sogenannte „Alterung" wäßriger Eriochromcyaninlösungen. Frisch zubereitete Farbstofflösungen ergeben mit Al höhere Farblackwerte als etwa 3 Wochen lang gelagerte. Diese Tatsache erklärt Millner wie folgt: Reine wäßrige Eriochromcyaninlösungen zeigen eine rotorange Färbung, wie sie eigentlich einer sauren Reaktion entspricht. Die aber an sich neutrale wäßrige Lösung erfährt daher mit der Zeit eine Änderung ihrer Farbintensität im Sinne der oben erwähnten Umbildung von ER_s-Molekülen in ER_n-Moleküle. Gealterte Lösungen sind daher mehr gelborange gefärbt und reagieren mit Al nicht nur langsamer, sondern auch mit niedrigeren Farbwerten. — Diese „Alterung" von wäßrigen Farbstofflösungen soll jedoch nach 2—3 Wochen beendet sein, so daß nach dieser Zeit die Lösungen monatelang konstant bleiben.

f) Der rotviolette Farblack zeigt ein ausgesprochenes Absorptionsmaximum bei einem Grünfilter für Licht von 5300 ÅE. Alle photometrischen Verfahren arbeiten daher mit einem entsprechenden Filter (z. B. S. 53 für das Pulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiss, Jena). Reine Eriochromcyaninlösungen zeigen bei dem gleichen Filter ein ähnliches Absorptionsmaximum, wenn man im sauren Gebiet arbeitet (rotorange), dagegen wird der Farbstoff in mehr neutraler Lösung (gelb) nur unwesentlich absorbiert.

Bei der praktischen Anwendung des von Koch mitgeteilten Verfahrens zur Bestimmung von Aluminium im Stahl wurden nun Unstimmigkeiten festgestellt, die Veranlassung zur Überprüfung des bisherigen Versuchsmaterials bzw. zu der vorliegenden Arbeit gaben. Die nach dem genannten Verfahren ermittelten Werte sind nur dann einwandfrei, wenn genaue Meßzeiten eingehalten werden. Diese Zeitabhängigkeit der Farbmessungen ist zwar bekannt, jedoch stellt sie in der Praxis ein wesentliches Hindernis dar, besonders, wenn es sich um Schnellverfahren und Serienmessungen handelt. Abgesehen von diesem Zeitfaktor, der nicht allein die beobachteten, zum Teil erheblichen Streuungen verursachte, ist z. B. in den bekannten Arbeitsvorschriften die Frage nach der Art der verwendeten Eriochromcyaninlösung (frisch zubereitet oder gealtert) größtenteils überhaupt nicht erwähnt, obwohl gerade hier ein nicht unwesentlicher Fehler begründet liegen kann (siehe später).

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, in kürzester Frist völlig konstante und reproduzierbare Meßwerte für den Al-Farblack zu erhalten.

Im Zusammenhang damit war weiterhin beabsichtigt, auch die Bestimmung größerer Al-Mengen möglich zu machen (bis etwa 20% Al), was aber gerade voraussetzt, daß der bisher beobachtete relativ große Meßfehler, der sich aus der Zeitabhängigkeit der Reaktion ergibt, grundsätzlich ausgeschaltet werden muß. Infolge der höheren Al-Konzentration muß die Fehlertoleranz des Verfahrens im wesentlichen auf den Apparatefehler (etwa $\pm 1\%$) beschränkt bleiben, wenn brauchbare Werte erzielt werden sollen.

2. Die Versuchsbedingungen.

Zu den in der Folge erläuterten Versuchen wurden im allgemeinen die von Koch angeführten Konzentrationsverhältnisse gewählt. Das heißt für ein Gesamtlösungsvolumen von 100 *ccm* wurden bis zu maximal 250 γ Al und 15000 γ Eriochromcyanin verwendet. Zur Regulierung des p_H-Wertes der Versuchslösungen wurden weiterhin im gleichen Lösungsvolumen je 20 *ccm* einer bestimmten Pufferlösung zugesetzt, die jedoch nur aus Natriumacetat und Essigsäure hergestellt war. Die z. B. von Alten verwendete ammoniumsalzhaltige Pufferlösung wurde vermieden, da nach Millner Ammoniumsalze die Farbwerte für den Al-Farblack negativ beeinflussen; die Farbwerte sollen nicht unwesentlich niedriger liegen, wenn Ammoniumsalze vorhanden sind. Obwohl diese Feststellung später nicht bestätigt werden konnte, wurden jedoch der Einfachheit halber die folgenden zwei Pufferlösungen beibehalten:

Pufferlösung $p_H = 3{,}8$: 1 *l* der wäßrigen Lösung enthält möglichst genau 6,44 *g* Natriumacetat und 10,45 *ccm* Essigsäure (98%ig).

Pufferlösung $p_H = 5{,}4$: 1 *l* der wäßrigen Lösung enthält 23,25 *g* Natriumacetat und 1,7 *ccm* Essigsäure (98%ig).

Die 5fache Verdünnung dieser Lösungen ergibt einen p_H-Wert der Endlösung von 3,8 bzw. 5,4 mit genügender Genauigkeit.

Das Eriochromcyanin wurde in jedem Fall in Form einer 0,1%igen wäßrigen Lösung des Farbstoffes verwendet. Je nach den Versuchsbedingungen wurde entweder frisch zubereitete Farbstofflösung verwendet, die dann in keinem Fall älter als 8 Stdn. war, oder aber es wurde mindestens 3 Wochen lang aufbewahrte, also „gealterte" Farbstofflösung verwendet. Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, daß zu den Versuchen unter Abschnitt 3—5 ausschließlich ein Eriochromcyaninpräparat der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet wurde. Wie später unter Abschnitt 6 nachgewiesen wird, sind nämlich die zur Zeit von verschiedenen Firmen käuflichen Präparate untereinander keineswegs identisch bzw. in ihrer Wirkung gleichwertig.

Als Al-Testlösung wurde eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kaliumalaun ($KAlSO_4 . 12\,H_2O$) verwendet. Eine größere Menge dieses Alauns wurde luftdicht verschlossen aufbewahrt. Der Al-

Gehalt wurde durch doppelte Ammoniakfällung gravimetrisch als Al_2O_3 bestimmt und der so ermittelte Al-Gehalt als Basis zur Berechnung der hergestellten Testlösungen verwendet. Es kam stets eine Lösung von 10000 γ Al je Liter zur Anwendung (= 10 γ Al/*ccm*).

Die Reihenfolge der Lösungszugabe war allgemein so, daß zuerst die Al-Testlösung, dann die jeweilige Pufferlösung (20 *ccm*) und erst zum Schluß die Eriochromcyaninlösung zugesetzt wurde. Eine Neutralisation der Al-Lösung war im allgemeinen nicht erforderlich, da die geringe Acidität nachweislich von der Pufferwirkung der verwendeten Puffergemische aufgefangen wurde, ohne den p_H-Wert der Endlösung zu beeinflussen.

Alle in der Folge angeführten Messungen erfolgten mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung von monochromatischem Licht (HQE-Birne). Auch hier sei ausdrücklich erwähnt, daß die Messungen bei den Versuchen in sauren Lösungen nur unter Verwendung der bedeutend lichtstärkeren HQE-Birne einwandfrei möglich waren; die zur Apparatur ursprünglich gelieferte alte Hagephotlampe erwies sich als zu lichtschwach.

3. Der Einfluß der „Alterung" der Eriochromcyaninlösung, des p_H-Wertes der Versuchslösung und der Zeitdauer auf den Reaktionsverlauf.

a) Das Verhalten der Farbwerte bei Zimmertemperatur.

Je 250 γ Al (= 25 *ccm* Al-Testlösung) wurden im 100 *ccm*-Meßkolben mit 20 *ccm* der Pufferlösung $p_H = 3{,}8$ bzw. mit der gleichen Menge Pufferlösung $p_H = 5{,}4$ versetzt. Zwei solcher Proben wurden dann mit 15000 γ Eriochromcyanin in Form einer frisch zubereiteten Lösung und zwei gleiche Proben mit der gleichen Menge einer gealterten Lösung gemischt. Nach dem Auffüllen der Lösungen auf 100 *ccm* wurden die Proben wie üblich im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S. 53 (HQE-Lampe) bei 5 *mm* Schichtdicke gemessen. In den Vergleichsstrahlengang kam jeweils eine gleich behandelte Lösung, die jedoch neben der Pufferlösung nur 15000 γ Eriochromcyanin enthielt. Es wurde zu verschiedenen Zeiten bei Zimmertemperatur gemessen, wobei die letzte Ablesung erst nach 14 Tagen erfolgte.

Die ermittelten Werte sind in der Tabelle I zusammengestellt. Hierbei bedeuten: E_F die Extinktion der reinen Farbstofflösung, gemessen gegen Wasser im Vergleichsstrahlengang, E_o die Extinktion der Al-Farblösungen, gemessen gegen Wasser im Vergleichsstrahlengang; $(E_o - E_F)$ ist dann also die Extinktion, die sich bei der angeführten „Kompensationsmessung" ergibt, wobei die reine Farbstofflösung in den Vergleichsstrahlengang zu stehen kommt[1]) (entsprechend den praktischen Versuchsbeding-

[1]) Allgemein ist in dieser Arbeit die als zweckmäßig erkannte Bezeichnungsweise für die verschiedenen Meßwerte von Millner, a. a. O. (Anm. 3, S. 427) übernommen worden.

ungen). Um die Ergebnisse anschaulicher darzustellen, wurden die Einzelwerte noch einmal in dem aus Abb. 55 zu ersehenden Kurvenbild wiedergegeben. Daraus ist also folgendes zu entnehmen.

Tabelle I.

Zeit	3 Wochen gealterte ER-Lösung				Frisch zubereitete ER-Lösung			
	$p_H = 5{,}4$		$p_H = 3{,}8$		$p_H = 5{,}4$		$p_H = 3{,}8$	
	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F
5—10 Min.	0,12	0,07	1,29	0,55	1,84	0,76	1,40	1,36
1 Stde. .	0,35	0,07	1,60	1,23	1,94	0,53	1,56	1,35
2 Stdn. .	0,60	—	1,60	1,33	2,00	0,42	1,54	$1{,}30_5$
3 „ . .	0,81	0,09	1,58	1,30	2,08	0,31	1,55	1,31
8 „ . .	1,35	—	$1{,}52_5$	1,30	2,16	0,14	$1{,}52_5$	1,30
16 „ . .	2,08	$0{,}12_5$	$1{,}52_5$	1,30	2,20	$0{,}12_5$	$1{,}52_5$	1,30
18 „ . .	2,20	—	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$	2,20	—	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$
3 Tage .	2,20	0,10	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$	2,20	0,12	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$
14 „ . .	1,61	0,09	$1{,}52_5$	1,30	2,14	0,10	$1{,}52_5$	1,30

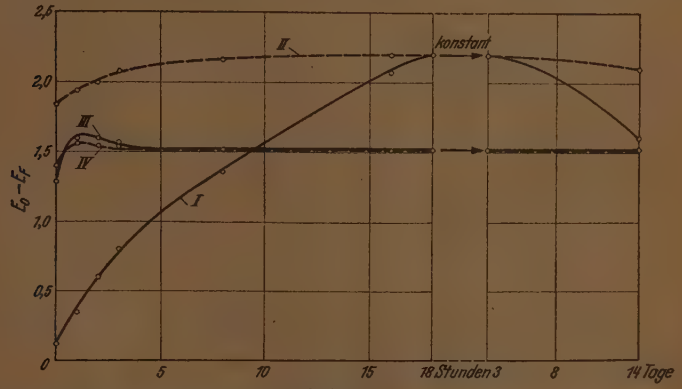


Abb. 55.

Die Abhängigkeit der Farbwerte von der Zeit, bei Verwendung von gealterter (ausgezogene Kurven I u. III) und frisch zubereiteter (gestrichelte Kurven II und IV) Eriochromcyaninlösung. — Kurven I u. II bei $p_H = 5{,}4$; Kurven III u. IV bei $p_H = 3{,}8$. — Alle Versuche bei Zimmertemperatur.

Betrachtet man die Kurvenäste I und II (in Abb. 55), die den bei $p_H = 5{,}4$ ermittelten Werten entsprechen, so ist zunächst ganz allgemein eine starke Abhängigkeit der Farbwerte von der Zeit zu erkennen. Bei Verwendung von gealterter Farbstofflösung (Kurve I) ist ein steiler Anstieg der Farbwerte bis zu 18 Stdn. zu beobachten.

Diese Änderung der Farbwerte ist innerhalb der für die praktische Schnell-Analyse in Frage kommenden Zeit so

eminent, daß man daraus wohl eindeutig schließen kann, daß gealterte Farbstofflösungen zur photometrischen Al-Bestimmung beim p_H-Wert 5,4 praktisch überhaupt nicht diskutabel sind. Die Farbwerte erreichen erst mit etwa 18 Stdn. ein Maximum [$(E_o - E_F) = 2{,}20$], das bis zu 3 Tagen etwa konstant bleibt, so daß eine exakte Auswertung der unter den gegebenen Bedingungen erfolgten Al-Bestimmung erst bei Messungen nach Verlauf von 18 Stdn. möglich ist.

Nach etwa 14 Tagen sinkt übrigens die Kurve wieder stark ab, so daß hier eine Zersetzung des gebildeten Al-Farblackes angenommen werden muß. Daraus folgt aber weiter, daß der bei p_H 5,4 gebildete Al-Farblack im Grunde genommen nur vorübergehend besteht; tatsächlich haben nach 6 Wochen durchgeführte Messungen ergeben, daß der Farbwert auf einen unbedeutenden Wert absinkt.

Frisch zubereitete Farbstofflösungen verhalten sich im Gegensatz zu gealterten Lösungen wesentlich anders (Kurve II in Abb. 55). Die Kurve hat bis zu 18 Stdn. nur eine geringe Steigung, so daß bei Einhaltung einer bestimmten Meßzeit schon relativ brauchbare Meßresultate zu erzielen wären. Jedoch abgesehen von dieser praktisch kaum diskutablen engen Begrenzung der Meßzeiten, ergibt der Kurvenverlauf im Prinzip nur dasselbe Bild wie bei der Kurve I erläutert. Auch hier ist ein konstantes Maximum nur zwischen 18 Stdn. und 3 Tagen zu beobachten; nach 14 Tagen ist auch hier ein stärkeres Absinken der Farbwerte zu beobachten, so daß ganz allgemein lediglich von einer Verzögerung der bei gealterten Farbstofflösungen extrem zu beobachtenden Vorgänge gesprochen werden kann. Die Ursache dieser Verzögerung ist offenbar lediglich das jüngere Alter der Farbstofflösung. Tatsächlich hat die Al-Farblackverbindung in mehr neutralen Lösungen nur eine labile Existenz zwischen 18 Stdn. bis zu etwa 3 Tagen.

Betrachtet man im Gegensatz hierzu die beim p_H-Wert 3,8 ermittelten Meßwerte (Kurven III und IV in Abb. 55), so zeigt sich, daß mit einigen Abweichungen beide Kurven bis zu etwa 4 Stdn. im Prinzip gleich verlaufen, um dann aber nach dieser Zeit ein völlig konstantes Farbmaximum zu erreichen, das selbst nach 14 Tagen (und länger) völlig unverändert bleibt. In sauren Lösungen ($p_H = 3{,}8$) wird bei Zimmertemperatur also bereits nach 4 Stdn. ein konstantes Farbmaximum für den gebildeten Al-Farblack erreicht, unabhängig davon, ob gealterte oder frisch zubereitete Farbstofflösungen verwendet werden. Diese Tatsache bedeutet aber einen entschiedenen Vorteil gegenüber den bei $p_H = 5{,}4$ durchgeführten Versuchen, so daß also hier zum mindesten im Prinzip ein Weg gegeben ist, die Zeitdauer zur Erzielung konstanter Meßergebnisse wesentlich zu verkürzen.

Wie eingangs erwähnt, ist der schnellere Reaktionsverlauf in sauren Lösungen an sich bekannt und u. a. von Millner besonders angeführt worden. Jedoch bevorzugen alle Autoren trotzdem mehr neutrale Versuchslösungen aus zwei Gründen: Einerseits ist die Eigenfärbung des Eriochromcyanins in neutraleren Lösungen wesentlich geringer als in sauren, was bei der Kompensationsmessung insofern von Vorteil ist, als noch sehr hohe Extinktionen gut zu ermitteln sind. Dagegen ist die Eigenfärbung des Farbstoffes in sauren Lösungen selbst bereits sehr hoch ($E_F = 1{,}30$ in Tabelle I), so daß bei höheren Extinktionen eine starke Verdunklung des Gesichtsfeldes erfolgt, die ein genaues Ablesen der Werte in Frage stellt. — Andererseits sind die maximalen ($E_o - E_F$)-Werte für 250 γ Al in neutraler Lösung tatsächlich höher (2,20 beim p_H-Wert 5,4) als in saurer (1,525 beim p_H-Wert 3,8), was allgemein gesehen eine höhere Meßgenauigkeit des Verfahrens beim Arbeiten in neutraleren Lösungen bedeuten würde.

Berücksichtigt man aber die sich aus den obigen Ausführungen ergebenden Unsicherheiten beim Arbeiten in mehr neutralen Lösungen (Zeitfaktor! Alterung des Farbstoffes!), so ist tatsächlich die Genauigkeit des Verfahrens, die sich aus den höheren ($E_o - E_F$)-Werten ergeben würde, illusorisch. Der Fehler, der sich allein durch den Zeitfaktor bemerkbar macht, ist schon wesentlich größer als ein Fehler, der sich durch niedrige Farbwerte ergeben würde, abgesehen davon, daß diese niedrigen Farbwerte völlig konstant und reproduzierbar sind. Was weiterhin die Unsicherheit der Ablesung höherer Extinktionen in saurer Lösung anbetrifft, so ist zu bemerken, daß der Höchstwert 1,525 für ($E_o - E_F$) nach Tabelle I tatsächlich noch sehr gut ablesbar ist. Da höhere Extinktionen überhaupt nicht in Frage kommen, ist also auch dieser Einwand hinfällig.

Grundsätzlich ist hierzu noch zu erwähnen, daß die absoluten Farbwerte des gebildeten Farblackes in saurer Lösung tatsächlich viel höher sind als in neutraler. Berechnet man aus den ($E_o - E_F$)-Werten den absoluten Farbwert des Farblackes, wenn man nach Millner die molekulare Beziehung von Al:$(ER)_3$ mit 1:52,2 annimmt, so ergibt sich aus den Spitzenwerten der Tabelle I für $p_H = 5{,}4$ ein $E_{L\,max}$-Wert von 2,29; der unter gleichen Bedingungen errechnete $E_{L\,max}$-Wert für $p_H = 3{,}8$ beträgt demgegenüber 2,65[1]). Zu den obigen Ausführungen muß also ergänzend gesagt werden, daß die Bildung des Al-Farblackes offenbar nur in sauren Lösungen quantitativ möglich ist; in neutralen Lösungen sind für den gleichen Farblack nur

[1]) $E_{L\,max}$ = Farbwert des reinen Al-Farblackes im Sinne der von Millner gemachten Ausführungen. Er berechnet sich zu: $E_o - E_{F\,Rest.}$ [Siehe hierzu Millner, a. a. O. (Anm. 3, S. 427).]

sehr labile Bedingungen gegeben, da offenbar eine Zersetzung des Farbstoffes an sich der quantitativen Ausbildung der Al-$(ER)_3$-Verbindung entgegenwirkt.

Schließlich seien noch die in Tabelle I gleichzeitig wiedergegebenen E_F-Werte näher erläutert. Der reine Farbstoff in gealterten Lösungen verändert sich beim p_H-Wert 5,4 nur sehr unwesentlich. Typisch ist aber in diesem Zusammenhang das Verhalten frisch zubereiteter Lösungen, die von einem hohen Anfangswert (von $E_F = 0{,}76$) erst nach 16 Stdn. bzw. 14 Tagen den gleichen Wert erreichen wie gealterte Lösungen. Die eingangs nach Millner zitierte Erläuterung des Alterungsvorganges reiner wäßriger Eriochromcyaninlösungen ist also offenbar identisch mit der Erklärung des Vorgangs, der sich in frisch zubereiteten Lösungen beim p_H-Wert 5,4 zeigt. Zunächst liegen in frisch bereiteten Farbstofflösungen an sich vorwiegend oder ausschließlich rotorange gefärbte, allein reaktionsfähige ER_s-Moleküle vor; daher der hohe E_F-Wert (0,76) sowie auch der höhere $(E_o - E_F)$-Wert solcher Lösungen. — In gealterten Lösungen liegen nur gelbe ER_n-Moleküle vor, und zwar offenbar in der gleichen Weise, wie bei einem p_H-Wert von 5,4; die beobachtete Veränderung der E_F-Werte ist daher nur ganz unwesentlich. In solchen ER_s-armen Lösungen müssen also erst wieder erneut ER_s-Moleküle reproduziert werden, wenn sie mit Al reagieren sollen; daher die zeitlich starke Verzögerung der Ausbildung eines Farbmaximums mit gealterten Farbstofflösungen.

b) Der Einfluß des Erhitzens der Versuchslösungen.

In dem Bestreben, die Zeitdauer bis zur Erzielung absolut konstanter Farbwerte noch weiter zu verkürzen, wurde ein Erhitzen der Versuchslösungen als sehr vorteilhaft erkannt. Es wurden daher die gleichen Versuche wie in Tabelle I durchgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß die Versuchslösungen nach dem Auffüllen auf 100 *ccm* bis zum Sieden erhitzt wurden. Nach dem ersten Aufwallen der siedenden Lösungen wurden sie sofort in fließendem Wasser auf Zimmertemperatur (20^0) abgekühlt und gleichfalls wie oben erwähnt zu verschiedenen Zeiten gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Daraus ist zu ersehen, daß jetzt die Anfangswerte, die beim p_H-Wert 5,4 mit gealtertem Eriochromcyanin ermittelt wurden, höher liegen und im allgemeinen denen mit frisch zubereitetem Farbstoff nahe kommen. Die erhebliche Differenz zwischen beiden, die bei den kalt behandelten Proben (siehe unter a) in Erscheinung trat, ist also ausgeglichen, wenn man von dem (in diesem Zusammenhang unerheblichen) etwas höheren Anfangswert für die frisch zubereitete Farbstofflösung absieht ($E_o - E_F = 1{,}73$ gegenüber 1,50 in Tabelle II). Prinzipiell ist aber an dem unter a erwähnten Bild für die beim p_H-Wert 5,4 ermittelten Werte nichts geändert worden: Ein konstantes Maximum der Farbwerte liegt nur zwischen

1—3 Tagen Wartezeit; nach dieser Zeit beginnt auch hier eine merkliche Zersetzung des Al-Farblackes, wenn auch nicht so deutlich wie bei den kalt behandelten Proben (Endwerte nach 14 Tagen für $E_o - E_F = 2{,}01$ und 2,00). Von geringen Abweichungen abgesehen gleicht also das in Tab. II für beide Farbstofflösungen beim p_H-Wert 5,4 ermittelte Bild, das sich bei Verwendung von frisch bereiteter Eriochromcyaninlösung und Kaltbehandlung der Lösungen ergab, etwa der Kurve II in Abb. 55 (S. 431).

Tabelle II.

Zeit	3 Wochen gealterte ER-Lösung				Frisch zubereitete ER-Lösung			
	$p_H = 5{,}4$		$p_H = 3{,}8$		$p_H = 5{,}4$		$p_H = 3{,}8$	
	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F	$(E_o - E_F)$	E_F
5—10 Min.	1,50	$0{,}30_5$	1,43	1,52	1,73	0,30	1,45	1,44
30 Min. . .	$1{,}52_5$	0,28	$1{,}51_5$	1,33	1,75	—	1,53	1,31
1 Stde. .	1,55	0,25	$1{,}52_5$	1,30	1,76	0,25	$1{,}52_5$	1,30
5 Stdn. .	1,74	—	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$	1,91	—	$1{,}52_5$	1,30
8 „ . .	1,86	—	$1{,}52_5$	1,30	$1{,}98_5$	—	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$
12 „ . .	1,99	—	$1{,}52_5$	1,30	2,06	—	$1{,}52_5$	1,30
24 „ . .	2,08	0,12	$1{,}52_5$	$1{,}30_5$	2,08	0,12	$1{,}52_5$	1,30
3 Tage .	2,18	0,12	$1{,}52_5$	1,30	2,18	0,11	$1{,}52_5$	1,30
14 „ . .	2,01	0,10	$1{,}52_5$	1,30	2,00	0,09	$1{,}52_5$	1,30

Betrachtet man im Gegensatz hierzu die beim p_H-Wert 3,8 ermittelten Werte in Tabelle II, so ist auch hier kein Unterschied zwischen gealterter oder frisch bereiteter Farbstofflösung zu erkennen. Überraschend ist aber die Tatsache, daß bereits nach 1 Stde. Wartezeit absolut konstante Farbwerte erreicht werden, die selbst bis zu 14 Tagen und länger unverändert bleiben (in beiden Fällen $E_o - E_F = 1{,}525$). Das heißt also, daß durch ein Erhitzen der Versuchslösungen bis zur Siedetemperatur die Wartezeit bis zur Erzielung konstanter Meßwerte nur auf 1 Stde. begrenzt ist (gegenüber etwa 4 Stdn. bei kalt behandelten Lösungen). Damit kann man den Bedingungen, die in zeitlicher Hinsicht für ein geeignetes Schnellverfahren zur Al-Bestimmung zu fordern sind, schon gerecht werden. Der Idealfall einer Farbreaktion, der es ermöglicht, den Farbeffekt sofort nach Zugabe der Reaktionspartner unabhängig von der Zeit zu messen, ist für die Al-Eriochromcyaninreaktion wohl kaum zu erreichen, wenigstens soweit es sich um absolut konstante und stets reproduzierbare Farbwerte handelt. Die Versuchsergebnisse in sauren Lösungen beim p_H-Wert 3,8 jedenfalls ergeben, daß nur hier (im Gegensatz zu dem bisher bevorzugten mehr neutralen Gebiet von $p_H = 5{,}4$ bis 6,0) die chemisch günstigsten Bedingungen zur Bildung der stöchiometrisch richtigen Verbindung Al $(ER)_3$ gegeben sind. Wie bereits erwähnt, ist deshalb der höchste

Farbeffekt der Al — (ER)$_3$-Verbindung auch nur in saurer Lösung zu beobachten, nicht aber in mehr neutraler Lösung. Für einen nur qualitativen Nachweis von Al wird man zwar stets neutralere Lösungen bevorzugen, da die geringe Farbintensität des Farbstoffes den gebildeten Farblack deutlicher und charakteristischer erkennen läßt. Für die genaue quantitative Bestimmung von Al ist dagegen allein die Konstanz der Farbwerte maßgebend, die nach den obigen Darlegungen nur in ausgesprochen sauren Versuchslösungen zu beobachten ist, insbesondere dann, wenn man die Reaktion durch Erhitzen der Versuchslösungen beschleunigt.

Nachdem also erkannt war, daß die optimalen Bedingungen für die quantitative Al-Bestimmung mit Eriochromcyanin-R nur in saurer Lösung gegeben sind, wurden die in der Folge unter 4 und 5 mitgeteilten Versuche nur noch beim p_H-Wert 3,8 durchgeführt.

4. Der „Salzfehler".

Bei der praktischen Durchführung von Al-Bestimmungen in verschiedenen Ausgangssubstanzen ist es wohl in den seltensten Fällen möglich, eine reine Al-Lösung zu erhalten. Abgesehen von den störenden, gleichfalls mit Eriochromcyanin reagierenden Elementen, gelangen durch einen meist voraufgehenden Trennungsgang mehr oder weniger Salze in die Versuchslösung, die an sich nicht mit Eriochromcyanin reagieren, wohl aber die Al-Reaktion beeinflussen können. In diesem Zusammenhang sind hier auch solche Salze zu verstehen, die entweder durch einen Schmelzaufschluß unlöslicher Verbindungen (Silicate usw.) in die Versuchslösung gelangen können, oder aber Salze von Elementen, die ursprünglich in der Substanz neben dem Aluminium bereits vorlagen. Es sind dies also Alkalisalze und die Salze der Erdalkalien und gegebenenfalls auch Ammoniumsalze. Um den Einfluß solcher Salze näher zu prüfen, wurden folgende Versuche durchgeführt.

Zu je 150 γ Al (= 15 *ccm* Al-Testlösung) wurden je 3 *g* der in Tabelle III angeführten Salze gegeben; die Reaktion mit 15000 γ Eriochromcyanin beim p_H-Wert 3,8 durch Erhitzen der Lösungen wurde wie üblich durchgeführt. Nach 1 Stde. wurden die Lösungen bei 5 *mm* Schicht photometriert; in den Vergleichsstrahlengang wurde eine Lösung des reinen Farbstoffes mit der jeweils gleichen Menge Salz gebracht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Wie aus Spalte 4 der Tabelle III zu ersehen ist, weichen die ermittelten (E_o — E_F)-Werte zum Teil ganz erheblich von dem Sollwert für 150 γ Al ab (in reinen Al-Lösungen ergibt sich für die gleiche Al-Menge ein Wert von 0,92). Dies trifft insbesondere für alle Sulfate zu, während Chloride an sich nur einen geringen Einfluß zeigen. Allgemein gesehen macht sich der störende Einfluß der angeführten Salze durch eine mehr oder weniger starke Verhinderung der Reaktion bemerkbar; die in Gegenwart von 3 *g*

Salz ermittelten Extinktionen liegen durchweg tiefer als der Sollwert von 0,92.

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6
Salzart	g Salz zu 150 γ Al in 100 *ccm* Lösung	(E_o—E_F) für 150 γ Al	(E_o—E_F) für 150 γ Al in Gegenwart von 3 g Salz	Minderbefund	Je 0,005 (E_o—E_F) = Mindestmenge Salz *mg*
NaCl	3,0	0,92	0,89	0,03	500
KCl	„	„	0,65	0,27	56
Na_2SO_4	„	„	0,20	0,72	21
K_2SO_4	„	„	0,15	0,77	19
NH_4Cl	„	„	0,86	0,06	250
$(NH_4)_2SO_4$	„	„	0,35	0,57	26
$CaCl_2$	„	„	0,81	0,11	125 (CaO = 63)
$MgCl_2$	„	„	0,48	0,44	36 (MgO = 15)
$MgSO_4$	„	„	0,11	0,81	19 (MgO = 6,4)

Betrachtet man die Alkalichloride (NaCl und KCl), so ergibt sich für NaCl nur eine Erniedrigung der Extinktion um 0,03 $E_o - E_F$. Sowohl $Na^{\cdot}$ als auch Cl' haben also offenbar nur einen geringen Einfluß; im Vergleich zu den anderen angeführten Salzen zeigt NaCl überhaupt den weitaus geringsten Einfluß. KCl zeigt bereits eine Abweichung von — 0,27 $E_o - E_F$. Offenbar ist hier das $K^{\cdot}$-Ion die Ursache, da ja beim NaCl das Cl'-Ion an sich nur einen geringen Einfluß zeigte.

Im Gegensatz hierzu beeinflussen die Sulfate der Alkalien die Reaktion ganz erheblich; beim Natriumsulfat zeigt sich ein Minderbefund von 0,72 $E_o - E_F$ und beim Kaliumsulfat sogar ein solcher von 0,77. Im Vergleich mit den Alkalichloriden ist hier jedoch offenbar nur das SO_4''-Ion die Ursache, da $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ für sich viel geringeren Einfluß haben.

Ähnlich verhalten sich die Ammoniumsalze. Während das Chlorid nur einen geringen Einfluß zeigt (— 0,06 $E_o - E_F$), ist wieder beim Sulfat eine erhebliche Abweichung von — 0,57 $E_o - E_F$ zu erkennen. Hier konnte übrigens eine Abweichung von den Ermittlungen von Millner (siehe in der Einleitung zu Abschnitt 2) festgestellt werden. Während Millner ganz allgemein bei Ammoniumsalzen Minderbefunde der (E_o - E_F)-Werte annimmt, beschränkt sich nach Tabelle III diese Feststellung überhaupt nur auf Ammoniumsulfat, wobei aber weiterhin anzunehmen ist, daß nicht das $NH_4^{\cdot}$-Ion, sondern lediglich das SO_4''-Ion die Ursache der Minderbefunde ist.

Der Einfluß der Calciumsalze konnte nur für das Chlorid geprüft werden, da das Sulfat nur eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser hat

und aus diesem Grunde schon kaum von Einfluß sein kann. Der Minderbefund von 0,11 $E_o - E_F$ für $CaCl_2$ ist nur geringfügig zu nennen.

Im Gegensatz hierzu zeigen aber Magnesiumsalze einen sehr erheblichen Einfluß von $-0{,}44\ E_o - E_F$ ($MgCl_2$) und $-0{,}81\ E_o - E_F$ ($MgSO_4$). Wie sich aus dem Obigen ergab, zeigte Cl' an sich nur geringen Einfluß, so daß also an dem Beispiel $MgCl_2$ tatsächlich der Minderbefund von 0,44 fast ausschließlich auf das $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion zurückzuführen ist. Beim Magnesiumsulfat wirkt zugleich der starke Einfluß des SO_4'', so daß sich von allen in Tabelle III angeführten Salzen das Magnesiumsulfat am ungünstigsten auswirkt.

Bei der photometrischen Al-Bestimmung müssen also diese Feststellungen berücksichtigt werden. Der Einfluß der besprochenen Salze der Alkalien, Erdalkalien sowie der Ammoniumsalze ist in diesem Zusammenhang als „Salzfehler" charakterisiert und kommt also allgemein durch eine mehr oder weniger starke Verhinderung der Al-Eriochromcyaninreaktion zum Ausdruck. Der insbesondere sich bei den Sulfaten ergebende Salzfehler scheint jedoch nur auf den ersten Blick so erheblich. In Wirklichkeit zeigen die später angeführten Analysenverfahren, daß sich der Salzgehalt der Versuchslösungen sehr leicht auf ein unerhebliches Mindestmaß herabdrücken läßt. Eine so weitgehende Verhinderung der Reaktion, wie in Gegenwart von 3 *g* $MgSO_4$ gezeigt, kommt praktisch kaum in Frage. Nimmt man z. B. an, daß der in der Apparatur begründete Meßfehler bei visuellen Photometern einen (gut gerechneten) Streuwert von $\pm 0{,}005\ E_o - E_F$ erlaubt, so ergeben sich nach Tabelle III die in Spalte 6 angeführten Mindestmengen an Salz, die je 100 *ccm* Versuchslösung vorliegen können, ohne die Al-Bestimmung im Rahmen der angeführten Toleranz zu beeinflussen. An einem vorweg genommenen Beispiel der praktischen Al-Bestimmung im Talkum sei das kurz erläutert.

0,2 *g* Talkum, mit einem MgO-Gehalt von 35% gerechnet, werden mit 3 *g* Kaliumbisulfat aufgeschlossen und später auf ein Lösungsvolumen von 500 *ccm* gebracht. 10 *ccm* dieser Lösung werden mit 15000 γ Eriochromcyanin wie üblich zur Reaktion gebracht, so daß also insgesamt etwa 40 *mg* K_2SO_4 und 1,4 *mg* MgO (als Sulfat) neben dem vorhandenen Aluminium vorliegen. Wie aus Tabelle III, Spalte 6 zu ersehen ist, betragen die Mindestmengen für K_2SO_4 19 *mg* und für MgO 6,4 *mg*. Demnach hat MgO überhaupt keinen Einfluß auf den Meßwert und K_2SO_4 kann den ($E_o - E_F$)-Wert im besten Falle um etwa $-0{,}01$ herabsetzen.

Die Versuche haben also gezeigt, daß bei Ausarbeitung geeigneter Analysenverfahren zur Al-Bestimmung mit Eriochromcyanin der „Salzfehler" beachtet werden muß, wenn genaue Meßwerte erzielt werden sollen.

Ergänzend hierzu sei noch erwähnt, daß der Salzgehalt und die Farbwerte keineswegs in einer proportionalen Beziehung zueinander stehen.

Vielmehr sind geringe Salzmengen von relativ größerem Einfluß auf die Reaktion als größere Salzmengen. An dem Beispiel für Na_2SO_4 ist dies näher erläutert und in einem Kurvenbild in Abb. 56 graphisch dargestellt. Daraus ist zu erkennen, daß bei niedrigen Salzgehalten die Kurve steiler abfällt und erst bei höheren Salzmengen allmählich flacher verläuft. Dieser Tatsache ist in den obigen Darlegungen nicht Rechnung getragen; bei den in Spalte 6 der Tabelle III angeführten Mindestsalzmengen ist der Einfachheit halber eine geradlinige Beziehung vorausgesetzt. Die sich eigentlich ergebende Korrektur der angeführten Werte ist jedoch gering und ändert prinzipiell nichts an dem dargestellten Bild.

5. Die Maskierung störender Elemente mittels Thioglykolsäure.

Wie bereits von E. Eegriwe[1]) angeführt, ist das Eriochromcyanin keineswegs als absolut spezifisches Reagens für Aluminium anzusehen. So sollen nach den Darstellungen des Autors insbesondere Ti und Zr, aber auch Fe und Mn ähnliche rot- oder blauviolette Farbverbindungen zeigen, wie auch eine Reihe weiterer Elemente und Anionen zwar wesentlich schwächere, aber doch erkennbare Farbreaktionen ergeben. Von den im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Elementen (Kationen) sind deshalb TiIV, MnII, VV, CrIII, NiII, FeII und FeIII einer näheren Prüfung unterzogen worden, um zu sehen, wie sich diese Elemente in saurer Lösung (p_H-Wert 3,8) zu Eriochromcyanin verhalten und wie sie die Al-Reaktion gegebenenfalls verdecken können. Aus diesem Grunde wurden zu je 150 γ Al die in Tab. IV (S. 440) angeführten, wechselnden Mengen dieser Elemente gegeben und wie üblich beim p_H-Wert 3,8 durch Erhitzen der Versuchslösungen zur Reaktion gebracht. Zur Ermittlung der etwaigen eigenen Farbwerte der angeführten Elemente wurde als Kompensationslösung jedoch eine Lösung verwendet, die ebenfalls 150 γ Al neben der üblichen Menge Eriochromcyanin enthielt, jedoch ohne weitere Zusätze. Die in dieser Weise ermittelten ($E_o - E_F$)-Werte sind in Tabelle IV zusammengestellt. Zur Erläuterung sei erwähnt, daß bei dieser Kompensationsmessung mit der gleichen Al-Menge in der Vergleichslösung die Extinktion stets 0 sein muß, wenn das Element nicht mit Eriochrom-

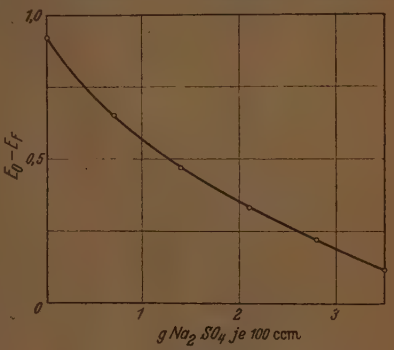


Abb. 56.
Der Einfluß von Natriumsulfat auf die Farbwerte (Salzfehler!).

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 426.

cyanin reagiert. Jeder positive Extinktionswert bedeutet, daß das Element selbst mit Eriochromcyanin einen mit dem Grünfilter meßbaren Farblack bildet.

Tabelle IV.

1	2	3	4
Element			$(E_o - E_F)$
Art	Menge in γ (neben 150 γ Al)	$(E_o - E_F)$	in Gegenwart von 1 Tropfen Thioglykolsäure
Ti^{IV}	100	0	0
	250	0	0
	500	0	0
Fe^{II}	200	0,085	0
	400	0,16	0
	600	0,205	0
	2000	—	0
Fe^{III}	100	0,10	0
	300	0,23	0
	500	0,30	0
Mn^{II}	100	0	0
	200	— 0,03	0
	500	— 0,03	0
Ni^{II}	100	0	0
	200	— 0,01	— 0,01
	500	— 0,02	— 0,02
Cr^{III}	100	0,185	0,24
	200	0,335	0,44
	500	0,700	1,01
V^{V}	100	0,055	0,29
	200	0,08	0,51
	500	0,115	1,00

Betrachtet man die in Spalte 3 der Tabelle IV angeführten Werte für $E_o - E_F$, so ist zunächst zu erkennen, daß Titan überhaupt nicht mit Eriochromcyanin reagiert; der $(E_o - E_F)$-Wert ist selbst in Gegenwart von 500 γ Ti^{IV} (also über das dreifache der Al-Menge) stets = 0. Es sei hier noch erwähnt, daß sich diese Tatsache nicht nur auf die gegebenen Versuchsbedingungen beim p_H-Wert 3,8 bezieht. Die in gleicher Weise durchgeführten Versuche beim p_H-Wert 5,4 ergeben durchaus das gleiche Bild, so daß hier die Angabe von E. Eegriwe, daß gerade Titan (und Zirkon) gleichfalls intensive Farbverbindungen mit Eriochromcyanin geben, in keiner Weise bestätigt werden konnte.

EisenII dagegen reagiert deutlich mit Eriochromcyanin unter Bildung einer allerdings mehr blauvioletten Färbung, wenn auch der Spitzenwert von 0,205 für $E_o - E_F$ im Gegensatz zu dem Al-Farblack unbedeutend ist. Es ist hier jedoch folgende Beobachtung gemacht worden: Versetzt man die (mit schwefliger Säure reduzierte) FeII-Lösung (Chloridlösung) mit der Pufferlösung, so scheidet sich beim Erhitzen ein schwacher Niederschlag von basischem FeIII-salz ab, der wohl infolge der Luftoxydation entsteht und unter diesen Bedingungen nicht zu vermeiden ist. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß diese Abscheidung quantitativ erfolgt; ein Teil des Eisens liegt offenbar als FeIII-Ion vor, das mit Eriochromcyanin eine lösliche blauviolette Farbverbindung gibt. Das ausgeschiedene basische FeIII-acetat reagiert außerdem gleichfalls mit Eriochromcyanin, so daß man stets eine schwache Trübung der Lösung erkennen kann. Filtriert man solche Lösungen durch ein dichtes Filter, so zeigt sich deutlich ein je nach der Eisenmenge mehr oder weniger starker, blauvioletter Niederschlag auf dem Filter. Dies ist besonders deutlich, wenn man FeIII-salz mit dem Farbstoff reagieren läßt (Spitzenwert für 500 γ FeIII $= 0{,}30\ E_o - E_F$). Auch in FeII-Lösungen kann dieser Niederschlag unter Umständen erheblich sein, wenn man stärker saure Lösungen vor der Zugabe der Pufferlösung gegen Phenolphthalein neutralisieren muß, um innerhalb der Wirksamkeitsgrenze der Pufferlösung zu bleiben. Im alkalischen Gebiet scheidet sich hierbei mit Natronlauge selbstverständlich $Fe(OH)_2$ ab, das aber sofort vom Luftsauerstoff oxydiert wird. Dieser Hydroxydniederschlag geht auch mit der essigsäurehaltigen Pufferlösung nicht mehr in Lösung und bildet gleichfalls einen blauvioletten Niederschlag mit dem Eriochromcyanin. Bei Eisensalzen sind also zwei Erscheinungen zu berücksichtigen: Einerseits reagiert gelöstes FeIII-salz unter Bildung eines blauvioletten Farblackes und andererseits reagiert ausgeschiedenes basisches FeIII-acetat oder -hydroxyd unter Bildung eines gleich gefärbten Niederschlages. Tatsächlich reagiert aber überhaupt nur FeIII mit Eriochromcyanin, nicht aber FeII. Die in Spalte 3 angeführten Werte (bis max. $0{,}205\ E_o - E_F$) für FeII rühren nur von einer unter den vorliegenden Bedingungen unvermeidlichen Bildung von FeIII (durch Oxydation) her, was bei den Versuchen mit Thioglykolsäure noch exakter bewiesen werden kann (siehe später).

Bei MnII-salz liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Eisen. Wie aus Spalte 3 (Tabelle IV) zu ersehen ist, ergibt jedoch Mn einen Minuswert von maximal $-0{,}03\ E_o - E_F$ für 500 γ MnII. Der Wert ist zwar sehr gering, das ist aber auf die an sich schwere Oxydierbarkeit von Mn zurückzuführen. Tatsächlich erfolgt wohl auch hier in geringem Maße die Bildung von MnIII-hydroxyd, das mit Eriochromcyanin einen farbigen Niederschlag bildet. Die Oxydation zu MnIII-Ion ist hier wohl kaum

denkbar, so daß hier die Minderbefunde wohl lediglich auf eine Abnahme der Farbstoffmenge in der Lösung durch die Niederschlagsbildung zurückzuführen ist.

Ähnlich wie beim Mangan liegen die Verhältnisse beim Nickel, das bei 500 γ NiII einen Minuswert von 0,02 $E_o - E_F$ zeigt. Hier ist aber der Minderbefund wohl lediglich auf die farbige Niederschlagsbildung zurückzuführen, da eine Oxydation von NiII ausgeschlossen ist.

ChromIII reagiert intensiv mit Eriochromcyanin, und zwar ist der gebildete rotviolette Farblack klar löslich, wenn er auch nicht die gleiche Intensität wie der Al-Farblack hat. ($E_o - E_F$ für 500 γ CrIII = 0,70.)

Vanadin (in Form von VO_3'' zugesetzt) zeigt zwar deutlich eine Reaktion mit Eriochromcyanin, jedoch ist der ermittelte Wert für 500 γ fünfwertiges Vanadin mit 0,115 nur sehr geringfügig.

In den erwähnten Grenzen stören also die Elemente Fe, Mn, Cr, Ni und V die Al-Farbreaktion mehr oder weniger stark. Diese Elemente müssen daher vor der Al-Bestimmung mit Eriochromcyanin entfernt oder in irgendeiner Weise maskiert werden. In der Thioglykolsäure ($SH \cdot CH_2 \cdot COOH$) wurde nun ein Reagens gefunden, das die Maskierung von Fe und Mn einwandfrei gestattet. Zur näheren Begründung sind daher die gleichen Versuche, die in Tabelle IV angeführt sind, wiederholt, jedoch in der Weise, daß vor der Zugabe der Pufferlösung 1 Tropfen Thioglykolsäure zugesetzt wurde. Anschließend wurde die Lösung zunächst gegen Phenolphthalein mit 1,0 n-Natronlauge neutralisiert, bis 1 Tropfen der Natronlauge die Lösung gerade rot färbte. Mit 1—2 Tropfen 1,0 n-Salzsäure wurden die Lösungen wieder entfärbt und erst dann mit der Pufferlösung versetzt usw. — Die jetzt ermittelten ($E_o - E_F$)-Werte sind in Spalte 4 (Tabelle IV) wiedergegeben.

Abgesehen vom TiIV (das bereits ohne Thioglykolsäurezusatz nicht reagiert) zeigen jetzt FeII, FeIII und MnII in jedem Fall keine Reaktion mit Eriochromcyanin mehr; alle ($E_o - E_F$)-Werte ergeben genau 0. Die Wirkung der Thioglykolsäure beruht dabei offensichtlich auf ihren stark reduzierenden Eigenschaften. Versetzt man nämlich eine FeIII-lösung mit Thioglykolsäure im Überschuß, so wird FeIII augenblicklich zu FeII reduziert. Macht man eine solche Lösung dann weiter alkalisch, so bildet sich bekanntlich eine rotviolette, lösliche Komplexverbindung von FeII mit der Thioglykolsäure[1]), vorausgesetzt, daß stets Thioglykolsäure im Überschuß vorhanden ist. Dieser Vorgang ist leicht bei den FeIII-haltigen Lösungen während der Neutralisation mit 1,0 n-Natronlauge zu beobachten: Beim Ansäuern der (rotvioletten) alkalischen Eisenlösung bildet sich vorübergehend eine grünblaue Färbung, die offenbar ein Oxydationsprodukt des zweiwertigen rotvioletten Komplexes darstellt. Erst nach

[1]) Siehe auch C. Mayr und A. Gebauer, diese Ztschrft. **113**, 189 (1938).

völliger Reduktion durch die überschüssige Thioglykolsäure wird die Lösung wieder farblos. Solche Lösungen können also beim Ansäuern mit 1,0 n-Salzsäure niemals mehr FeIII bilden, solange freie Thioglykolsäure vorhanden ist. Aus diesem Grunde kann also in Gegenwart von Thioglykolsäure, selbst bei voraufgegangener Neutralisation, stets nur FeII mit Eriochromcyanin in Berührung sein. Da in diesen Fällen stets $E_o - E_F = 0$ ergab, kann dies als Beweis dafür gelten, daß FeII nicht mit Eriochromcyanin reagiert. — In gleicher Weise läßt sich diese Wirkung der Thioglykolsäure beim MnII erklären.

Daraus ist also zu ersehen, daß die Al-Eriochromcyaninreaktion in Gegenwart von FeII, FeIII oder MnII dann durchaus spezifisch ist, wenn Thioglykolsäure zugegen ist. In Gegenwart von TiIV wird die Al-Reaktion auch ohne Zusatz von Thioglykolsäure nicht gestört.

Die Elemente Cr, Ni und V lassen sich allerdings durch Thioglykolsäure nicht maskieren. Beim CrIII ergibt sich sogar merkwürdigerweise eine Zunahme der Farbwerte (Tabelle IV, Spalte 4), eine Beobachtung, für die keine Erklärung gefunden werden konnte.

Ganz ohne Einfluß ist die Zugabe von Thioglykolsäure bei NiII; die Werte bleiben unverändert und zeigen den gleichen Minderbefund von maximal $-0{,}02\ E_o - E_F$ für 500 γ NiII.

Interessant verhält sich fünfwertiges Vanadin. Vanadin (als VO_3'') wird mit Thioglykolsäure fast augenblicklich zu grünem VO_2'' reduziert. Dieses vierwertige Vanadin reagiert dann aber im Gegensatz zu fünfwertigem sehr intensiv mit Eriochromcyanin (500 γ VIV $= 1{,}00\ E_o - E_F$), so daß also die Verhältnisse hier umgekehrt wie beim FeIII liegen. Es hat hier den Anschein, als ob vierwertiges Vanadin in Wirklichkeit überhaupt nicht mit Eriochromcyanin reagiert. Die in Spalte 3 (Tabelle IV) geringfügigen positiven Farbwerte sind wahrscheinlich auf ursprünglich schon vorliegende Mengen von vierwertigem Vanadin zurückzuführen oder aber es findet während der Reaktion mit Eriochromcyanin eine geringfügige Reduktion von fünfwertigem Vanadin statt.

Daraus ergibt sich also allgemein, daß Cr, Ni und V vor der Al-Bestimmung entfernt werden müssen; es wurde für diese drei Elemente bisher noch kein geeignetes Maskierungsmittel gefunden. Die geringfügige Reaktion des Nickels wird allerdings in den meisten Fällen ohne Bedeutung sein, oder man bringt eine entsprechende Korrektur an (womit dieser Einfluß kompensiert werden kann). Man kann bei bekannten Nickelmengen den Einfluß des Nickels auch dadurch ausschalten, daß man die gleiche Ni-Menge in die Kompensationslösung zu dem reinen Farbstoff bringt. Dieser letztere Weg ist selbstverständlich im Prinzip auch bei allen anderen störenden Elementen möglich.

6. Die Ermittlung von Eichkurven und das Verhalten verschiedener Eriochromcyaninpräparate.

Es konnte allgemein festgestellt und bestätigt werden, daß reines Eriochromcyanin in wäßriger Lösung beim p_H-Wert 3,8 dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Ebenso verhält sich der mit Al gebildete rotviolette Farblack, so daß also allgemein vorausgesetzt werden muß, daß stets geradlinige Eichkurven erhalten werden, wenn man die Abhängigkeit der $(E_o - E_F)$-Werte von der Al-Konzentration graphisch darstellt. Wie nun eingangs bereits erwähnt, wurde jedoch festgestellt, daß die zur Zeit käuflichen Präparate keineswegs untereinander identisch sind. Diese Tatsache erhellt insbesondere bei der Ermittlung von Eichkurven, wo bei gleicher Konstitution und Beschaffenheit der Präparate (verschiedenen Ursprungs) doch stets die gleichen Meßwerte für $(E_o - E_F)$ erzielt werden müßten; daß dies aber keineswegs zutrifft, sei mit den folgenden Ausführungen nachgewiesen.

Zur Ermittlung von Eichkurven für einen absoluten Konzentrationsbereich bis zu maximal 250 γ Al je 100 *ccm* Versuchslösung wurden je 50, 100, 150, 200 und 250 γ Al einmal mit Pufferlösung für $p_H = 3{,}8$ und einmal für $p_H = 5{,}4$ versetzt und wie üblich mit 15000 γ Eriochromcyanin auf 100 *ccm* verdünnt. Die Versuche beim p_H-Wert 3,8 wurden wie üblich durch Erhitzen der Lösungen bis zum Sieden durchgeführt; die Messung erfolgte nach 1 Stde. Die Versuche beim p_H-Wert 5,4 wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt; die Messung erfolgte jedoch hier innerhalb der im Abschnitt 3 näher erläuterten optimalen Zeit, also nach 24 Stdn., um überhaupt reproduzierbare Werte zu erhalten. Zum Vergleich der verschiedenen Präparate untereinander standen die im Handel käuflichen Präparate folgender Firmen zur Verfügung:

I. Eriochromcyanin R; Fa. Geigy, Basel,
II. Eriochromcyanin R; Fa. E. Merck, Darmstadt.
III. Eriochromcyanin, Reagens auf Aluminium für analytische Zwecke; Fa. Th. Schuchardt, Görlitz.
IV. Chromoxancyanin R. conc. (freie Farbsäure); Behringwerke, I.G. Farbenindustrie, Leverkusen.

Das letztgenannte Präparat IV ist an Stelle von Eriochromcyanin von der I.G. Farbenindustrie (Behringwerk) in den Handel gebracht worden und soll mit dem Präparat III identisch sein. Die Präparate I und II sind dabei völlig identisch, so daß sie in der Folge auch stets zusammen genannt werden. Es sind deshalb zum besseren Verständnis nur folgende drei Präparate erwähnt:

I/II = Präparat Geigy-Merck
III = Präparat Behring, I.G.
IV = Präparat Schuchardt-I.G.

Die mit diesen Präparaten ermittelten Eichkurvenwerte sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Al γ	I/II Geigy-Merck $(E_o - E_F)$	I/II Geigy-Merck E_F	III. Behring-I. G. $(E_o - E_F)$	III. Behring-I. G. E_F	IV. Schuchardt-I.G. $(E_o - E_F)$	IV. Schuchardt-I.G. E_F
	p_H-Wert 3,8, erhitzt; nach 1 Stde. gemessen:					
50	0,304		0,305		0,340	
100	0,610		0,608		0,662	
150	0,915	1,330	0,914	1,675	0,960	0,785
200	1,220		1,220		1,242	
250	1,525		1,525		1,418	
	p_H-Wert 5,4, bei 20^0; nach 24 Stdn. gemessen:					
50	0,430		0,455		0,590	
100	0,868		0,904		1,012	
150	1,310	0,120	1,350	0,155	1,560	0,260
200	1,814		1,875		1,980	
250	2,150		2,200		2,140	

Die angeführten Werte sind Durchschnittszahlen von drei bis fünf Versuchen, die untereinander nicht über $\pm 0{,}005$ $(E_o - E_F)$ abweichen. Die Werte sind in Abb. 57 noch einmal graphisch dargestellt.

Aus Abb. 57 ist zu ersehen, daß die beim p_H-Wert 3,8 ermittelten Eichkurven I/II und III streng geradlinig verlaufen. (Die mit I/II und III bezeichnete Kurve in Abb. 57 gilt in Wirklichkeit für drei verschiedene Präparate. Da aber ihre absoluten Werte zusammenfallen, kommen sie in einer Kurve zum Ausdruck.) Die sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ergebenden Voraussetzungen werden also für diese Präparate genau erfüllt. Abgesehen davon sind auch die absoluten $(E_o - E_F)$-Werte gleich. Trotzdem sind die Präparate I/II und III aber nicht etwa

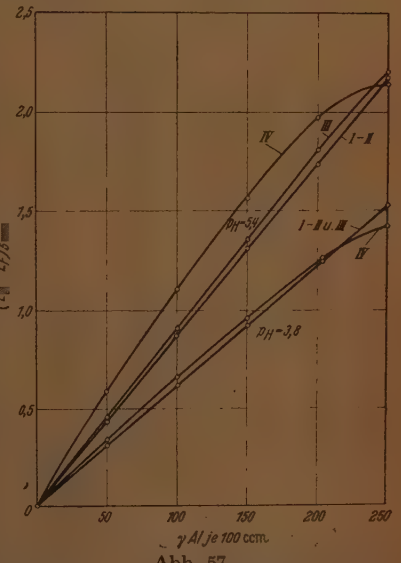


Abb. 57.

Al-Eichkurven von Eriochromcyaninpräparaten verschiedener Herkunft. Ermittelt bei Zimmertemperatur (p_H = 5,4) und nach Erhitzen der Versuchslösungen bis zum Sieden (p_H = 3,8).

identisch, was aus den zugleich gemessenen Extinktionen der reinen Farbstofflösungen (E_F) hervorgeht. Der E_F-Wert für das Präparat I/II liegt bei 1,33, während bei Präparat III $E_F = 1{,}675$ ist (siehe Tabelle V). Praktisch ist also das Präparat III dadurch im Nachteil, daß das Gesichtsfeld im Photometer wesentlich dunkler ist (siehe auch unter 3, Seite 433).

Betrachtet man nun weiterhin den Verlauf der Kurve für das Präparat IV (in Abb. 57), so zeigt sich abweichend von den anderen Präparaten eine gekrümmte Linie. Schon damit ist wohl erwiesen, daß es sich hier keineswegs um Eriochromcyanin im Sinne der Präparate I/II (Geigy-Merck) handeln kann (wobei zunächst davon abzusehen ist, welches der Präparate chemisch überhaupt als Eriochromcyanin anzusprechen ist). Auffallend ist hier auch der bedeutend niedrigere E_F-Wert von 0,785 (Tabelle V). Damit zeigt also dieses Präparat wieder gewisse Vorteile gegenüber den Präparaten I/II und III, da hier bei der Kompensationsmessung in visuellen Photometern das hellere Gesichtsfeld günstiger ist. (Überhaupt kann dieses Präparat III auch dann als am geeignetsten angesehen werden, wenn die Farbmessungen mit lichtelektrischen Photometern vorgenommen werden, bei denen ja in jedem Fall eine Eichkurve ermittelt werden muß. Hier ist also eine geradlinige Eichkurve nicht gerade erforderlich; wesentlich ist hier nur die Konstanz der Farbwerte, die aber nach der Kochbehandlung der Lösungen durchaus gewährleistet ist.)

Die beim p_H-Wert 5,4 durchgeführten Versuche zeigen ein wesentlich anderes Bild. Zunächst liegen alle Werte gegenüber den beim p_H-Wert 3,8 ermittelten Werten höher, worauf an anderer Stelle bereits hingewiesen wurde (siehe unter 3, Seite 434). Dies ist verständlich, da die Eigenfarbe des Farbstoffes in neutraleren Lösungen ja wesentlich geringer ist. Jedoch zeigen die Kurven für die Präparate III und IV gekrümmte Linien (siehe Abb. 57); lediglich Präparat I/II zeigt wieder eine Gerade. Dabei verhalten sich die Präparate I/II und III wesentlich günstiger. Die Eichkurve des Präparates III verläuft bis etwa 150 γ Al auch noch geradlinig; erst darüber hinaus fällt die Kurve deutlich ab. Im Gegensatz zu den Versuchen beim p_H-Wert 3,8 fallen hier die Meßwerte jedoch nicht zusammen. War schon beim p_H-Wert 3,8 der verschiedene E_F-Wert ein Beweis für die verschiedenen Charakter beider Präparate, so kann die letztgenannte Beobachtung als weiterer Beweis hierfür gelten. Die Eichkurve IV für den p_H-Wert 5,4 weicht (ebenso wie diejenige für den p_H-Wert 3,8) wieder ganz entschieden von den anderen Kurven ab. Das Präparat IV verhält sich also in jeder Hinsicht anders als die anderen Präparate. Die Eichkurve ist stark gekrümmt, besonders bei höheren Al-Konzentrationen. — Dieses Präparat verhält sich auch in wäßriger Lösung allein schon wesentlich anders als die anderen untersuchten Präparate, was

aus den in Abb. 58 dargestellten Meßwerten der reinen wäßrigen Lösungen bei verschiedenen p_H-Werten hervorgeht. Diese Versuche wurden so durchgeführt, daß zu 15000 γ Eriochromcyanin verschiedene Pufferlösungen im p_H-Bereich von 3,1 bis 5,4 zugesetzt wurden. Sämtliche Proben wurden dann nach 1 Stde., nach 44 Stdn. und noch einmal nach 15 Tagen gegen Wasser photometriert, und zwar wurden die Messungen einmal wie üblich mit dem Filter S. 53 (5 *mm* Schicht) und ein zweites Mal (abweichend von den bisherigen Messungen) noch mit dem Filter S. 57 (20 *mm* Schicht) durchgeführt. Alle Versuche erfolgten bei Zimmertemperatur (20°) mit frisch bereiteten Farbstofflösungen.

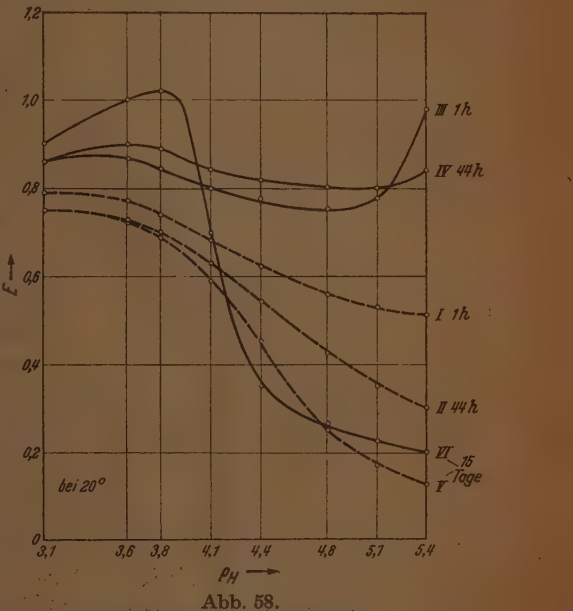


Abb. 58.

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Farbwerte wäßriger Eriochromcyaninlösungen des Präparates IV. — Gestrichelte Kurven = mit dem Filter S 53 gemessen. Ausgezogene Kurven = mit dem Filter S 57 gemessen. — Alle Messungen bei Zimmertemperatur und zu verschiedenen Zeiten durchgeführt.

Die gestrichelten Kurven I, II und V (in Abbildung 58) geben die gemessenen Extinktionen (E_F) für das Filter S. 53 wieder. Es zeigt sich deutlich das bereits bekannte und besprochene Bild eines Absinkens der Farbwerte mit steigendem p_H-Wert, ebenso wie das Absinken der Farbwerte frisch zubereiteter Lösungen mit der Zeit verständlich ist. Abgesehen von anderen absoluten Meßwerten, verhalten sich auch die anderen Präparate (I/II und III) genau so, und zwar unabhängig davon, ob mit dem Filter S. 53 oder mit dem Filter S. 57 gemessen wird. Dieser Vorgang ist bei den Präparaten I/II und III auch augensichtlich in den Lösungen beim p_H-Wert 5,4 durch einen Farbumschlag der Lösungen von Rotorange nach Gelb hin zu beobachten. Dagegen verhält sich das Präparat IV schon augensichtlich dadurch anders, daß bis zu 44 Stdn. im neutraleren Gebiet (beim p_H-Wert 5,1 bis 5,4 besonders deutlich) ein Farbumschlag von Rotorange nach rein Violett erfolgt. Dieser Vorgang ist nicht mit dem Filter S. 53 wiederzugeben, kommt aber deutlich in den Kurven III

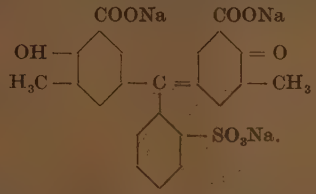
und IV (Abb. 58) für das Filter S. 57 zum Ausdruck. Beide Kurven steigen bis zu 44 Stdn. an, nachdem sie sich in anderen p_H-Bereichen nach einem geringen Anstieg und wieder erfolgtem Abfall nicht wesentlich vom Anfangswert beim p_H-Wert 3,1 entfernten. Erst nach 15 Tagen ist auch hier ein deutlicher Abfall der Farbwerte im neutraleren Gebiet zu beobachten (Kurve VI). Bei der nach 15 Tagen erfolgten Messung war dann auch augensichtlich keine Violettfärbung der neutraleren Lösung mehr zu erkennen; die Lösungen waren gleichfalls schwach gelborange.

Es hat hier den Anschein, als ob dieses Präparat ursprünglich nicht ganz rein war und mit einer Verbindung verunreinigt ist, die mit Eriochromcyanin an sich schon reagiert, aber — ähnlich wie bei der Al—$(ER)_3$-Verbindung — in neutralen Lösungen nur vorübergehend beständig ist.

Aus diesen Versuchen folgt also allgemein, daß sich die Präparate I/II am günstigsten verhalten, soweit die Messung der Farbwerte beim p_H-Wert 3,8 erfolgt. Die Versuche beim p_H-Wert 5,4 schalten schon insofern im Rahmen dieser Betrachtungen aus, als konstante Meßwerte überhaupt nur nach 18—24 Stdn. zu erhalten sind (siehe Abschnitt 3). Beim p_H-Wert 3,8 ergeben sich stets absolut geradlinige Eichkurven, die trotz eines relativ hohen E_F-Wertes durchaus gut reproduzierbar sind. — Obwohl mit dem Präparat III die gleichen Meßwerte ermittelt werden, ist es doch infolge des höheren E_F-Wertes entschieden von Nachteil. Das Präparat IV ist wohl überhaupt nicht diskutabel, wenn man mit visuellen Photometern arbeitet. Gerade die Geradlinigkeit der Eichkurven hat ja den Vorteil, daß man praktisch mit Faktoren rechnen kann: die Ermittlung von Eichkurven ist hier an sich ja überflüssig.

Weiterhin ist aber aus den Versuchen zu entnehmen, daß bisher durchaus verschiedene Präparate unter dem Namen Eriochromcyanin gehandelt wurden, wenigstens in bezug auf die Wirkungsweise als quantitatives analytisches Reagens. Es muß also allgemein darüber Klarheit geschaffen werden, welches der käuflichen Präparate eindeutig als Eriochromcyanin zu bezeichnen ist. Andernfalls führen die von verschiedener Seite durchgeführten weiteren Versuche mit diesem Reagens nur zu Widersprüchen, wie sie schon zum Teil in der vorliegenden Arbeit in bezug auf das bisherige Literaturmaterial anderer Autoren festgestellt wurden. Auf Grund des besprochenen Versuchsmaterials sind wohl nur die beiden Präparate I/II von den Firmen Geigy, Basel und E. Merck, Darmstadt, als echtes Eriochromcyanin anzusprechen, abgesehen davon, daß die Firma Geigy, Basel, die erste Herstellerin des Präparates unter diesem Namen war. Soweit festgestellt werden konnte, handelt es sich bei den

genannten Präparaten tatsächlich um das Natriumsalz der Dimethylsulfo-oxyfuchson-dicarbonsäure von der Konstitutionsformel



Dieses soll im trockenen Zustand ein ziegelrotes Pulver sein, was auch für die Präparate I/II zutrifft, nicht aber für die beiden anderen Präparate, die mit einiger Abweichung in der Farbnuance ein blaßrotes Aussehen haben. Das Präparat IV wird von der Herstellerin auch ursprünglich als „Chromoxancyanin R — conc." bezeichnet und soll an Stelle von reinem Eriochromcyanin die freie Farbsäure darstellen, also nicht das Natriumsalz. In ihrer Wirkungsweise als „Farbstoff" sollen beide Präparate identisch sein; als analytisches Reagens zeigen sich jedoch die beschriebenen verschiedenen Wirkungsweisen, wobei zudem noch das verschiedene Verhalten der angeblich identischen Präparate III und IV auf eine weitere Unsicherheit der Herstellerin in der Qualität schließen läßt. Im Rahmen dieser Arbeit kann natürlich diese Frage nicht endgültig entschieden werden. Die oben vertretene Ansicht, daß nur die Eriochromcyaninpräparate von den Firmen Geigy, Basel und E. Merck, Darmstadt als echtes Eriochromcyanin R zu bezeichnen sind, soll nur ein allgemeiner Vorschlag sein, der sich im speziellen aus der vorliegenden Arbeit ergibt.

Zusammenfassung.

Die bekannte Zeitabhängigkeit der Farbwerte des rotvioletten Farblackes, den $Al^{\cdots}$ mit Eriochromcyanin zeigt, konnte insbesondere auf den p_H-Wert der Versuchslösung zurückgeführt werden. Diese Abhängigkeit von der Zeit ist nur in neutraleren Lösungen (p_H-Wert 5,4 oder 6,0) bei Zimmertemperatur zu beobachten. Konstante und reproduzierbare Meßwerte sind unter diesen Bedingungen nur nach längerer Wartezeit von mindestens 18 Stdn. zu erhalten, wobei die Konstanz der Werte nur bis zu etwa 3 Tagen beobachtet wurde. Nach dieser Zeit sinken die Werte ab, was offenbar auf eine Zersetzung des gebildeten Farblackes zurückzuführen ist. — Gealterte Eriochromcyaninlösungen sind bedeutend zeitempfindlicher als frisch zubereitete.

In dem Bestreben, konstante und schnell meßbare Farbwerte zu erhalten, ergaben diesbezüglich durchgeführte Versuche, daß die Farbwerte für den Al-Farblack in saurer Lösung (p_H-Wert 3,8) bei Zimmertemperatur bereits nach 4 Stdn. erzielt werden können. Die Wartezeit läßt sich noch weiter herabdrücken, wenn die Versuchslösungen vorher bis zum Sieden

erhitzt werden; unter diesen Bedingungen sind konstante Farbwerte bereits nach 1 Stde. zu erreichen. Sowohl bei Zimmertemperatur als auch beim Erhitzen der Lösungen ist das erzielte konstante Farbmaximum unbegrenzt haltbar. — In sauren Versuchslösungen ist das Alter der Eriochromcyaninlösung ohne jeden Einfluß.

Obwohl die (E_o — E_F)-Werte infolge der geringen Eigenfärbung von Eriochromcyanin beim p_H-Wert 5,4 höher liegen als in sauren Lösungen (p_H-Wert 3,8), ist doch der gebildete absolute Farblackwert ($E_{L\,max}$) in neutraleren Lösungen niedriger als in sauren (für 250 γ Al = 2,29 gegenüber 2,65 $E_{L\,max}$). Diese Tatsache führte zu der Vorstellung, daß die Al-Farblackbildung nur in sauren Lösungen richtig und quantitativ erfolgt. In neutraleren Lösungen wird die Farblackbildung gehemmt, wie auch die beobachtete Zersetzung des Farblackes nur auf eine vorübergehende labile Bildung von Al-Farblack unter diesen Bedingungen schließen läßt.

Die niedrigeren (E_o — E_F)-Werte in saurer Lösung gegenüber den Werten in neutralerer Lösung sind kein Hinderungsgrund für die Durchführung exakter Al-Bestimmungen. Der Spitzenwert von 1,525 (E_o—E_F) für 250 γ Al ist trotz der hohen Eigenfärbung des Eriochromcyanins bei der Kompensationsmessung im Pulfrich-Photometer noch gut ablesbar, wenn mit monochromatischem Licht von der HQE-Birne und dem Filter S. 53 gearbeitet wird.

Es konnte nachgewiesen werden, daß geradlinige Eichkurven nur im sauren Gebiet (p_H-Wert 3,8) zu erhalten sind, nicht aber in mehr neutralen Aciditätsbereichen (p_H-Wert 5,4). Dabei zeigte sich, daß die zur Zeit käuflichen Eriochromcyaninpräparate eine verschiedene Wirkungsweise zeigen, die entweder im Charakter der Eichkurve oder aber in verschiedenen Meßwerten für den Farblack zum Ausdruck kommt. Es wird vorgeschlagen, von den vier untersuchten Präparaten die Präparate der Firmen Geigy, Basel und E. Merck, Darmstadt als echtes Eriochromcyanin für analytische Zwecke anzusehen.

Nachtrag.

Nach Abschluß der obigen Arbeit stand noch ein weiteres Eriochromcyaninpräparat der Firma Dr. G. Grübler, Leipzig, zur Verfügung. Im Sinne der obigen Arbeit, Abschnitt 6, wurde auch dieses Präparat zu Vergleichsversuchen herangezogen. Das Präparat ist in der folgenden Tabelle mit Präparat V bezeichnet und zum besseren Verständnis den bereits erwähnten Präparaten I/II, III und IV gegenübergestellt.

Das Präparat V weicht also von allen Präparaten in seiner Wirkungsweise ab. Der Spitzenwert für 250 γ Al liegt niedriger als die Werte der Präparate I/II (in der obigen Arbeit als Normal-Eriochromcyanin bewertet). Die Eichkurve ist ebenfalls absolut geradlinig. Der niedrigere E_F-Wert (= 1,08) macht dieses Präparat eigentlich noch geeigneter zur

photometrischen Messung als die genannten Normalpräparate I/II; der um 0,13 $E_o - E_F$ niedrigere Spitzenwert der Eichkurve ist dabei unbedeutend.

Präparat	$(E_o - E_F)$-Werte beim p_H-Wert 3,8 für 50 γ Al	150 γ Al	250 γ Al	Wert für E_F	Charakter der Eichkurve beim p_H-Wert 3,8
I/II	0,304	0,915	1,525	1,330	geradlinig
III	0,305	0,914	1,525	1,675	„
IV	0,340	0,960	1,418	0,875	gekrümmt
V	0,290	0,872	1,452	1,080	geradlinig

Sieht man von dem extrem abweichenden Präparat IV ab, so sind eigentlich alle Präparate gleich gut zur photometrischen Al-Bestimmung zu verwerten. Die hohe Eigenfarbe des Präparates III ist wohl dadurch verständlich, daß es sich nach Angaben der Herstellerin ja um die freie Farbsäure handelt. Nimmt man also entsprechend der in Abschnitt 6 der obigen Arbeit wiedergegebenen Konstitutionsformel für das Trinatriumsalz der Farbsäure ein Mol-Gewicht von 536,40 an, so hat die reine Farbsäure ein Molgewicht von 470,65. Um eine dem reinen Eriochromcyanin äquivalente 0,1%ige Lösung herzustellen, muß also entsprechend weniger von dem Präparat III verwendet werden. Löst man die sich aus den beiden Molgewichten ergebende Menge von 0,877 g je Liter (statt 1 g je Liter), so ergibt sich durch Interpolation der E_F-Kurve für die reine Farbsäure (15000 γ = 1,675 E_F) der Wert von 1,33 E_F; dies ist also der richtige Wert des reinen Eriochromcyanins (Präparat I/II), wie aus der obigen Tabelle zu ersehen ist. Unter der Voraussetzung, daß von Präparat III eine 0,0877%ige Lösung verwendet wird, ist dieses dann absolut gleichwertig mit dem Normal-Eriochromcyanin (I/II), von dem jedoch eine 0,1%ige Lösung erforderlich ist.

Abgesehen von diesen allgemeinen Betrachtungen über die Verwertbarkeit der untersuchten Eriochromcyaninpräparate zur Al-Bestimmung handelt es sich jedoch grundsätzlich um die Frage, was im analytischen Sinne unter Eriochromcyanin anzusprechen ist. Allein aus diesem Grunde ist es nicht angängig, schlechthin jedes der zur Zeit gehandelten Präparate in der Analyse zu verwenden, da sich bei Forschungsarbeiten oder vergleichenden Analysen ohne weiteres Widersprüche ergeben müßten. (Siehe hierzu die Ausführungen unter Abschnitt 6 der obigen Arbeit.)

Zur Ergänzung der in den Abschnitten 4 und 5 gemachten Ausführungen wurde noch der Einfluß von PO_4''' auf die Al-Eriochromcyanin-

reaktion geprüft. Nach E. Eegriwe[1]) soll Phosphat-Ion die Reaktion zum Teil oder ganz verhindern. Diese Angabe konnte zumindest für die oben als zweckmäßiger erkannte Arbeitsweise bei $p_H = 3{,}8$ in keiner Weise bestätigt werden. Diese Tatsache erhellt aus den in der nebenstehenden Tabelle mitgeteilten Ergebnissen von Versuchen, bei denen neben je 100 γ Al steigende Mengen von Phosphat (als Natriumphosphat) zugegeben wurden. Die PO_4'''-Mengen, die zur Bildung von $AlPO_4$ erforderlich wären, entsprachen einer einfachen oder vielfachen äquivalenten Menge (bis zu $1:5 = Al:PO_4$).

Gegeben $Al:PO_4$	$(E_o - E_F)$ beim p_H-Wert 3,8 gekocht
1:0	0,610 (Sollwert)
1:1	0,612
1:2	0,608
1:3	0,610
1:4	0,612
1:5	0,610

Tatsächlich ist also ein Einfluß von Phosphat-Ion auf die Al-Reaktion in keiner Weise zu beobachten, wenigstens nicht bis zum 5fachen Äquivalent im Überschuß. Auch bedeutend größere Mengen haben keinen Einfluß, solange sie nicht als „Salzfehler" die Reaktion im üblichen Sinne beeinträchtigen.

Luminescenz-Titrationen. III.

Über die Titration von Blei- und QuecksilberI-Ionen bzw. über das Titrieren mit diesen Substanzen.

Von

E. A. Kocsis, J. F. Kallós, Gy. Zádor und L. Molnár.

(Eingegangen am 4. Juni 1943.)

K. Fajans (1)*), K. Jellinek und J. Czerwinski (2) haben die Adsorptions-Fällungsanalyse bzw. die hydrolytische Fällungsanalyse eingeführt. Wir haben diese Methoden durch Vornahme der Titration im ultravioletten Licht weitergeführt und ausgebildet, worüber wir bereits in zwei Arbeiten (3) berichtet haben. Auf Grund der dort mitgeteilten Ergebnisse haben wir unsere Versuche fortgesetzt und geben hierüber nachstehend Rechenschaft.

Zu allen Versuchen haben wir 0,1 n-Lösungen verwendet, die nach den üblichen Methoden kontrolliert wurden. Die Ausführung der Titrationen sowie die Anwendung der Indikatoren erfolgte in der gleichen Weise wie in unseren früheren Arbeiten (3). Die verwendete Tropfenzahl

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 426.

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, auf S. 458.

der Indikatoren sowie die eintretenden Farbenwechsel geben wir bei den einzelnen Versuchen an.

I. Titration von Blei-Ion.

Blei-Ion im ultravioletten Licht und mit Umbelliferon und mit Chinin als Indikator haben bereits A. del Campo und F. Sierra (4) mit Wolframat und EisenII-cyanid titriert. Wir haben EisenII-cyanid mit anderen Indikatoren und anderen Maßflüssigkeiten titriert.

Im Laufe unserer Versuche haben wir eine Lösung von Bleinitrat mit Natriumoxalat, Dinatriumhydrogenphosphat, Kaliumchromat, Kalium-EisenII-cyanid und Ammoniumvanadat titriert. Als Indikatoren wurden Fluorescein-Natrium, Erythrosin, Eosin „bläulich", Thioflavin S, Primulin, Morin, Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium verwendet.

a) Natriumoxalat als Maßflüssigkeit.

1. Die blaßgrüne Farbe des Erythrosins (3—4 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen. Nach allmählicher Aufhellung tritt die ursprüngliche Farbe im Äquivalenzpunkt gut erkennbar wieder auf.

2. Umbelliferon und β-Methylumbelliferon (2—5 Tropfen der Lösung) sind in Bleinitratlösungen farblos und gehen im Äquivalenzpunkt plötzlich in Blau über.

b) Natriumphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat als Maßflüssigkeit.

1. Die dunkelgrüne Farbe des Fluorescein-Natriums (1—2 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt in ein helles Gelbgrün über. Der Übergang vollzieht sich zwar allmählich, ist aber doch gut zu beobachten.

2. Die grüne Farbe von Eosin „bläulich" (3—4 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Natriumphosphatlösung, tritt in der Nähe des Äquivalenzpunktes wieder auf und geht im Äquivalenzpunkt scharf in ein lebhaftes Grün über.

3. Die hellblaue Farbe von Thioflavin S (1—2 Tropfen der Lösung) und von Primulin (2—3 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt scharf in Hellblau über.

4. Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium (2—6 Tropfen der Lösung) verhalten sich beim Titrieren mit Natriumphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat genau wie bei der Titration mit Natriumoxalat. Bei Dinatriumhydrogenphosphatlösung als Maßflüssigkeit sowie beim Übertitrieren kann bei allen drei Farbstoffen neben der lebhaft blauen Farbe auch eine hellere beobachtet werden, die aber nicht mehr zur Titration gehört. In diesen Fällen gibt also die zuerst erscheinende lebhaft blaue Farbe den entsprechenden Endpunkt an.

c) Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

1. Die dunkelgrüne Farbe des Fluorescein-Natriums (3—5 Tropfen der Lösung) erlischt auf Zugabe der ersten Tropfen Kaliumchromatlösung und geht im Äquivalenzpunkt scharf in Gelbgrün über. Die Übergangsfarbe entwickelt sich allmählich, im Äquivalenzpunkt aber ist die Umwandlung scharf.

2. Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium sind in Bleinitratlösungen farblos. In der Nähe des Äquivalenzpunktes gehen sie in Hellblau über, und diese Farbe ändert sich weiter nicht. Den Äquivalenzpunkt bezeichnet ein auf die hellblau fluorescierende Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit mit schwarzer Farbe auffallender Tropfen Kaliumchromatlösung. Diese Erscheinung wird wahrscheinlich durch die auslöschende Wirkung des Chromats verursacht, die dem Indikator gegenüber dann auftritt, wenn in der Lösung keine Blei-Ionen mehr vorhanden sind.

d) Kalium-EisenII-cyanidlösung als Maßflüssigkeit.

1. Die smaragdgrüne Farbe des Morins (10—15 Tropfen der Lösung) verblaßt im Äquivalenzpunkt in auffallender Weise.

2. β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium (2 bis 4 Tropfen der Lösung) verhalten sich genau so wie bei der Anwendung von Natriumoxalatlösung als Maßflüssigkeit.

e) Ammoniumvanadatlösung als Maßflüssigkeit.

1. Fluorescein-Natrium (10—15 Tropfen der Lösung) verhält sich genau so wie bei der Anwendung von Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

Tabelle I.

0,1 n-Bleinitratlösung ccm	Verbraucht: 0,1 n-Natriumoxalatlösung ccm	0,1 n-Dinatriumhydrogenphosphatlösung ccm	0,1 n-Kaliumchromatlösung ccm	0,1 n-Kalium-EisenII-cyanidlösung ccm	0,1 n-Ammoniumvanadatlösung ccm
10	10,00	10,01	9,99	10,00	9,98
10	10,02	10,02	10,02	10,00	10,01
10	10,02	10,02	9,99	10,01	10,00
20	20,00	19,98	20,00	20,01	20,01
20	20,01	20,01	19,99	19,99	19,99
20	20,03	20,00	20,02	19,99	20,01

Von den Versuchsergebnissen haben wir der Raumersparnis halber nur die charakteristischen zusammengestellt. In der Tabelle I sind als Indikatoren aufgenommen: Zu Natriumoxalat Umbelliferon, zu Di-

natriumhydrogenphosphat Thioflavin S, zu Kaliumchromat und Ammoniumvanadat Fluorescein-Natrium und zu Kalium-EisenII-cyanid umbelliferonessigsaures Natrium. Die übrigen erwähnten Indikatoren geben gleiche Resultate.

Die Tabelle zeigt, daß die Ergebnisse innerhalb der analytischen Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Von den benutzten Indikatoren ist das umbelliferonessigsaure Natrium zur Bestimmung von Blei-Ionen am besten geeignet. Die Erklärung hierfür ist wahrscheinlich darin zu finden, daß der Umschlagspunkt des Indikators sehr nahe bei jener Stelle liegt, bei der diese Titration abläuft. Außerdem haben sich das Umbelliferon und das Erythrosin für Natriumoxalat, das Thioflavin S für Natriumphosphat, das Fluorescein-Natrium für Kaliumchromat und Ammoniumvanadat als Indikatoren gut bewährt.

Versuche, Blei-Ionen mit Chlorid-, Bromid-, Jodid- und Sulfat-Ionen zu titrieren, haben zu keinem Resultat geführt. Die Ursache ist wahrscheinlich in den nicht entsprechenden Indikatoren zu suchen.

II. Titration von QuecksilberI-Ion.

Im Verlauf unserer Versuche haben wir eine Lösung von QuecksilberI-nitrat mit Kaliumrhodanid, Kaliumchromat, Kalium-EisenII-cyanid, Natriumhydroxyd und Salzsäure titriert. Als Indikatoren dienten: Umbelliferon, β-Methylumbelliferon, umbelliferonessigsaures Natrium, Chinin und Rhodamin 6 G.

a) Kaliumrhodanidlösung als Maßflüssigkeit.

Die hellblaue Farbe des umbelliferonessigsauren Natriums (6 bis 8 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt plötzlich in lebhaftes, helles Blau über.

b) Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

Die lebhaft blaue Farbe des Chinins (10—15 Tropfen der Lösung) erlischt plötzlich im Äquivalenzpunkt.

c) Kalium-EisenII-cyanidlösung als Maßflüssigkeit.

Chinin (8—10 Tropfen der Lösung) verhält sich genau wie bei der Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

d) Natronlauge als Maßflüssigkeit.

1. Chinin (6—10 Tropfen der Lösung) verhält sich wie bei der Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

2. Die lebhaft blaue Farbe des umbelliferonessigsauren Natriums (10—15 Tropfen der Lösung) erlischt im Laufe der Titration und wird im Äquivalenzpunkt wieder blaßblau.

e) Salzsäure als Maßflüssigkeit.

1. Die blaßblaue Farbe des Umbelliferons, des β-Methylumbelliferons und des umbelliferonessigsauren Natriums (5—10 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt in Grünblau über.

2. Chinin (5—10 Tropfen der Lösung) verhält sich wie bei der Kaliumchromatlösung als Maßflüssigkeit.

3. Die gelbe Farbe von Rhodamin 6 G (6—8 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt in ein gut bestimmbares Orangegelb über.

Tabelle II.

0,1 n-QuecksilberI-nitratlösung ccm	Verbraucht 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung ccm	0,1 n-Kaliumchromatlösung ccm	0,1 n-Kalium-EisenII-cyanidlösung ccm	0,1 n-Natriumhydroxydlösung ccm	0,1 n-Salzsäure ccm
10	10,01	9,98	10,02	10,01	10,03
10	10,01	9,99	10,00	10,01	10,01
10	10,00	10,04	9,98	9,99	9,98
20	20,00	19,99	20,02	20,00	19,99
20	20,00	19,97	20,03	20,00	20,02
20	20,02	20,04	20,00	19,99	19,98

Von den Versuchen haben wir der Raumersparnis halber nur die charakteristischen zusammengefaßt. Die Ergebnisse wurden bei Natriumhydroxyd und Kaliumrhodanid mit umbelliferonessigsaurem Natrium, bei Salzsäure mit β-Methylumbelliferon und bei Kaliumchromat und Kalium-EisenII-cyanid mit Chinin als Indikator erhalten. Mit diesen Indikatoren wurden die besten Ergebnisse erhalten.

Versuche, QuecksilberI-Ionen mit Phosphat und Molybdat zu titrieren, führten zu keinem Resultat. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Untauglichkeit der Indikatoren.

III. Titrationen mit Blei- und QuecksilberI-nitrat.

Mit Bleinitrat haben schon A. del Campo und F. Sierra (4) Wolframat- und EisenII-cyanid-Ionen titriert. Wir haben EisenII-cyanid-Ion ebenfalls mit Bleinitrat, aber mit anderen Indikatoren titriert. So haben wir damit Oxalat-, Phosphat-, Chromat-, Kalium-EisenII-cyanid- und Vanadat-Ion, weiterhin mit QuecksilberI-nitratlösung Chlorid-, Chromat- und EisenII-cyanidlösungen geprüft.

a) Bleinitratlösung als Maßflüssigkeit.

Zur Titration von Oxalat-Ion wurden Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium (2 Tropfen der Lösung) verwendet. Die blaue Farbe dieser Indikatoren verblaßt allmählich und verschwindet plötzlich ganz im Äquivalenzpunkt.

Mit Eosin „bläulich" (3—4 Tropfen der Lösung) verblaßt die lebhaft grüne Farbe im Äquivalenzpunkt plötzlich. Vollkommene Auslöschung erfolgt erst bei Überschreitung des Endpunktes.

Mit Erythrosin (3—4 Tropfen der Lösung) verblaßt die grüne Farbe im Äquivalenzpunkt merklich. Eine vollkommene Auslöschung erfolgt auch beim Überschreiten des Endpunktes nicht.

Zur Titration von Phosphat-Ion wurden Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaures Natrium (1—2 Tropfen der Lösung) benutzt. Die lebhaft blaue Farbe erlischt plötzlich im Äquivalenzpunkt.

Die gelbgrüne Farbe des Fluorescein-Natriums (1—2 Tropfen der Lösung) als Indikator verblaßt im Äquivalenzpunkt; der Umschlag ist gut zu beobachten.

Die grüne Farbe von Eosin „bläulich" (3—4 Tropfen der Lösung) verblaßt in der Nähe des Endpunktes und erlischt plötzlich im Äquivalenzpunkt.

Die hellblaue Farbe von Thioflavin S (1—2 Tropfen der Lösung) verschwindet plötzlich im Äquivalenzpunkt.

Die lebhaft hellblaue Farbe des Primulins (2—3 Tropfen der Lösung) geht im Äquivalenzpunkt in Dunkelblau über.

Chromat-Ionen wurden mit Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaurem Natrium als Indikator titriert. Diese Indikatoren verhalten sich wie beim Titrieren von Oxalat-Ion.

Die gelbgrüne Farbe von Fluorescein-Natriums (4—5 Tropfen der Lösung) verblaßt in der Nähe des Endpunktes und erlischt im Äquivalenzpunkt.

Die gelbgrüne Farbe des Thioflavin S (4—6 Tropfen der Lösung) erlischt bei Zugabe der ersten Tropfen Bleinitratlösung und geht im Äquivalenzpunkt wieder in Gelbgrün über.

Die gelbgrüne Farbe von Rhodamin 6 G (8—10 Tropfen der Lösung) erlischt bei Zugabe der ersten Tropfen Bleinitratlösung, erscheint dann allmählich wieder bis zur Nähe des Endpunktes und wird im Äquivalenzpunkt wieder gelbgrün.

Eisen II-cyanid-Ion wurde mit β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaurem Natrium (2—3 Tropfen der Lösung) als Indikator titriert. Diese Indikatoren verhalten sich wie beim Titrieren von Phosphat-Ion.

Mit Morin (10—15 Tropfen der Lösung) geht die farblose Lösung im Äquivalenzpunkt plötzlich in Smaragdgrün über.

Vanadat-Ion wurde mit Fluorescein-Natrium (10—15 Tropfen der Lösung) titriert. Das Verhalten ist dasselbe wie beim Titrieren von Chromaten.

b) Quecksilber I-nitratlösung als Maßflüssigkeit.

Chlorid-Ion wurde mit umbelliferonessigsaurem Natrium (5 bis 10 Tropfen der Lösung) bestimmt. Die blaue Farbe erlischt im Äquivalenzpunkt. Bei dieser Titration ist zu empfehlen, der Mischung 5—10 *ccm*

Alkohol zuzugeben, um den Endpunkt durch die Ausscheidung des Niederschlages deutlicher zu machen.

Chromat-Ion wurde mit Chinin titriert (5—7 Tropfen der Lösung). Die farblose Lösung geht im Äquivalenzpunkt plötzlich in Blau über.

EisenII-cyanid-Ion wurde mit Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und umbelliferonessigsaurem Natrium (10—15 Tropfen der Lösung) titriert. Die blaue Farbe der Indikatoren geht im Äquivalenzpunkt in Blaugrün über.

Wir sehen von der tabellarischen Wiedergabe der Resultate der Blei- und QuecksilberI-nitrat-Titrationen ab, da diese genau den Ergebnissen gleichen, die man erhält, wenn man ihre Ionen mit Bleinitratlösung titriert.

Auffallend bei diesen Titrationen ist, daß mit QuecksilberI-nitrat weder Rhodanid- noch Chlorid-Ion bestimmbar ist, obgleich mit diesen Substanzen das QuecksilberI-Ion selbst gut ermittelt werden kann. Es scheint, daß in den erwähnten Fällen eine Hemmung in der Wirkung der Indikatoren eintritt und ein Übergangspunkt nicht sicher erkennbar ist.

Weitere Versuche sind im Gange.

Literaturverzeichnis.

1. K. Fajans, Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen, in: Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse XXXIII, 2. Aufl., S. 175 (1937).

2. K. Jellinek und J. Czerwinski, vgl. diese Ztschrft. **63**, 464 (1923); siehe auch I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, I, 2 Aufl., S. 56 (1930).

3. E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós, diese Ztschrft. **126**, 138 u. 177 (1943).

4. A. del Campo und F. Sierra, An. Soc. Espan. Fis. Quim. **33**, 364 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 279 (1937); Congr. int. Quim. pura apl. **9**, 168 (1934).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Isotopenforschung. In den letzten Jahren vor dem Krieg hat die Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie[1]) auch über die Ergebnisse der Isotopenforschung berichtet. In den ersten Kriegsjahren haben O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch[2]) zusammenfassende Berichte über die chemischen Elemente und natür-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, A, 159 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 342 (1938). — Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, A, 159 (1938). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **73**, A, 1 (1940); **75**, A, 14 (1942); O. Hahn, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **74**, A, 24, 27 (1941).

lichen Atomarten nach dem Stande der Isotopen- und Kernforschung veröffentlicht, in den beiden letzten Jahren S. Flügge und J. Mattauch[1]). Der vorletzte Bericht[2]) gab eine Übersicht über die Arbeiten von Ende 1941 bis 1942 und brachte die vollständige Isotopentabelle nach dem neuesten Stande der Forschung. Da die seitdem erschienenen Arbeiten keine Änderungen von Atomgewichten zur Folge hatten, ist ein ausführlicher Bericht über das Jahr 1943 nicht veröffentlicht worden. Von besonderem Interesse ist in den verschiedenen Berichten der Vergleich der aus der Isotopenzusammensetzung errechneten Atomgewichte mit den Zahlen der internationalen Atomgewichtstabelle.

R. Fresenius.

Apparate. Über ein neues Registrierphotometer mit Photoelement berichtet G. Weber[3]). Die Hauptbestandteile sind: a) Der Galvanometerverstärker (Abb. 59) zur Verstärkung ganz kleiner Spiegelgalvanometerausschläge. Das vom Galvanometer kommende Strahlenbündel wird durch zwei Prismen geteilt und jede Hälfte nach einem Photoelement geführt. Diese zwei Photoelemente sind mit entgegengesetzter Polarität parallelgeschaltet und an ein sekundäres Galvanometer (oder ein Relais) angeschlossen. Wenn das primäre Galvanometer ausschlägt, wird das Gleichgewicht gestört und das sekundäre Galvanometer macht einen Ausschlag, der viel größer ist als der des primären Galvanometers; das an die Photoelemente angeschlossene polarisierte Relais gibt entweder Kontakt nach der einen oder nach der anderen Seite entsprechend dem Galvanometerausschlag. b) Kompensationsmessung im Photostrom: Um das primäre Photoelement nur bei Kurzschluß zu verwenden, schaltet man nach Schema Abb. 60 wie folgt: Ein von der Batterie B kommender Hilfsstrom J wird mittels des Regulierwiderstandes M auf einen konstanten am Amperemeter A abzulesenden Wert einreguliert. An das Photoelement F ist sowohl ein Spiegelgalvanometer G als auch eine über den Widerstand R im Potentiometer P abgegriffene Spannung angeschlossen. Der Schiebe-

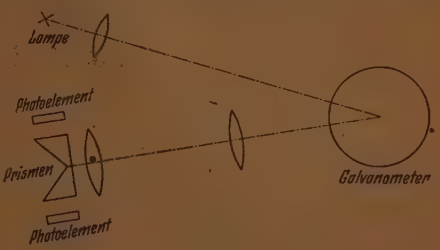


Abb. 59.

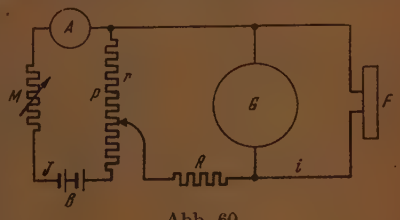


Abb. 60.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76, A, 1 (1943); 77, A. 1 (1944). — [2]) S. Flügge und J. Mattauch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76, A, 1 (1943). — [3]) Licht 8, 145 (1938).

kontakt an P wird so lange eingestellt, bis das Galvanometer G keinen Ausschlag mehr zeigt. Dann ist die Klemmenspannung am Photoelement F = Null, entsprechend dem Kurzschlußfall. Weil der von F kommende Strom i viel kleiner ist als der in P fließende Hilfstrom J, so hat man mit sehr großer Annäherung $R.i = r.J$ oder $r = \frac{R}{J}.i$, wobei R und J konstant sind; d. h. die Stellung des Potentiometerkontaktes gibt direkt den Photostrom an. Diese beiden Systeme, der Galvanometerverstärker und das Kompensationsprinzip werden zum c) Registrierphotometer vereinigt (Abb. 61, Ansicht von oben). Die zu untersuchende Lichtquelle ist mit waagerechter Achse, aber um eine senkrechte Welle A_1 drehbar angeordnet. A_1 ist durch Zahnräder mit einer Scheibe T verbunden, so daß A_1 und T immer synchron laufen. T trägt das Registrierpapier, worauf die Lichtverteilungskurve gezeichnet wird.

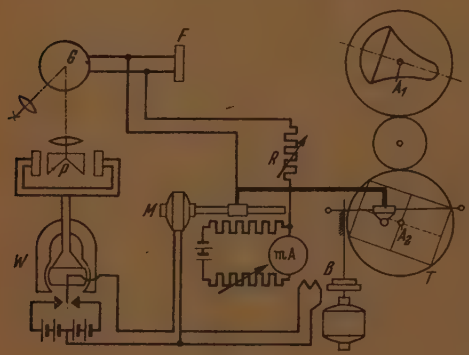


Abb. 61.

Das Licht vom Beleuchtungskörper trifft die Dreslerzelle F, die mit dem Spiegelgalvanometer G verbunden ist. Das von G kommende Strahlenbündel wird durch die zwei Prismen P geteilt und nach den sekundären Photoelementen gesandt, deren Ströme einander aufheben, wenn das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Die sekundären Photoelemente sind weiter mit dem hochempfindlichen Drehspulenrelais W verbunden; falls die Beleuchtung an F infolge der Drehung der Lichtquelle sich ändert, macht G einen Ausschlag und W gibt Kontakt an der einen oder anderen Seite. Hierdurch wird erstens die Drehung von T und A_1 durch die Kupplung B zum Aufhalten gebracht und zweitens wird der Ausschlag von G wieder zurückkompensiert, indem der Motor M den Schieber am Potentiometer bewegt. Die Schreibfeder am Registriertisch ist mit dem Schieber starr verbunden. Es wird deshalb auf dem Registrierpapier direkt eine Lichtverteilungskurve gezeichnet, die aus ganz winzig kleinen radialen und tangentialen Linienstücken besteht. Der Motor M muß permanente Feldmagnete haben, damit sich seine Umlaufsrichtung mit der Stromrichtung ändert. Die Kupplung B hat eine gewöhnliche elektromagnetische Auslösung. Die sehr feinen Kontakte am Drehspulenrelais W können selbstverständlich nicht direkt die Ströme für Motor und Kupplung schalten, und es sind deshalb einige Zwischenrelais eingeschaltet, die jedoch keine prinzipielle Änderung bedeuten. Endlich

ist noch ein Potentiometer vorgesehen, mit dem die Nullstellung nachgeregelt werden kann.

Einen photoelektrischen Rauchdurchlässigkeitsmesser beschreibt A. S. G. Hill[1]). Zur Prüfung der Durchlässigkeit von Filtern wird Kohlenstoffrauch von einer mittleren Konzentration von 25 *mg/cbm* Luft und einer mittleren Teilchengröße von 0,16 μ benutzt. Das zur Herstellung von Kohlenstoffrauch benutzte Gas enthält etwa 45% Äthylen, 32% Methan und 17% Äthan. Für die Prüfung verbrennt man von diesem Gemisch 120 *ccm*/Min. Auch das in Leichtstahlflaschen verflüssigte Heizgas, z. B. Butan, ist bei einem Verbrauch von etwa 60 *ccm*/Min. brauchbar. Zur Prüfung der Filter wird ein konstanter Teilstrom des Kohlenstoffrauch-Luftgemisches durch das Filter und ein durchleuchtetes Glasrohr geleitet und die Lichtabsorption objektiv durch eine Photozelle, einen Einröhrenverstärker in Kompensationsschaltung und ein Registriergalvanometer gemessen.

Ein Spektrometer mit Flüssigkeitsprisma von veränderlichem Winkel hat T. V. Starkey[2]) angegeben. Ein rechtwinkliger Messingtrog ist so montiert, daß er um eine seiner Grundflächenkanten kippbar ist. Ein monochromatischer Lichtstrahl fällt in der Vertikalebene und mit dem Winkel i zur Vertikalen auf einen Spiegel, der auf dem Boden des Troges angebracht ist. Der reflektierte Lichtstrahl kehrt auf demselben Wege zurück, wenn der Trog und damit der Spiegel gegen die Horizontale um den Winkel i geneigt ist. Füllt man nun eine Flüssigkeit in den Trog, so daß der Lichtstrahl ihre Oberfläche durchdringt, so trifft dieser nicht mehr senkrecht auf den Spiegel. Damit die Wege des einfallenden und des reflektierten Strahles wieder zusammenfallen, müssen Trog und Spiegel um den Winkel r gegen die Horizontale geneigt werden. Die Lichtbrechung der Flüssigkeit ist gegeben durch sin i:sin r. Es wird nicht der Winkel gemessen, um den der Trog gekippt wird, sondern die Höhe, um welche die der Drehachse gegenüberliegende Grundflächenkante beim Kippen gehoben wird. Diese mikrometrisch gemessene Höhe ist dem Sinus des Drehwinkels und damit der Lichtbrechung proportional. Die Lichtquelle ist eine Natriumlampe. Vier für n_D von Wasser erhaltene Werte schwanken um 0,001, drei einer verdünnten Lösung um 0,002.

Einen Vorschlag einer spektroradiometrischen Methode und eines Apparates zur Messung geringer Elliptizitäten polarisierten Lichtes macht L. R. Ingersoll[3]). Der Apparat wird dazu benutzt, die Dispersion des Kerr-Effektes in Tetrachlorkohlenstoff zwischen 0,6 und 2,0 μ zu messen.

Ein Colorimeter mit spektraler Zerlegung ist K. Fischer[4]) patentiert worden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß a) der Spalt über das bei Spektrometern übliche Maß hinaus verbreitert ist, wodurch die Nachteile der Lichtfilter vermieden werden, eine größere Genauigkeit der

[1]) Journ. sci. Instruments **14**, 296 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2623 (1938). — [2]) Journ. sci. Instruments **15**, 290 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3428 (1938). — [3]) Journ. opt. Soc. America **27**, 411 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2757 (1938). — [4]) D.R.P. 664761 (1938).

Farbmessung oder größere Helligkeit erzielt und die größere Abstimmbarkeit der Spaltbreite auf die Länge des Spektrums erreicht wird; b) an die Stelle des Spaltes dessen optisches Äquivalent, z. B. eine abgeblendete Linse, eine Lichtquelle vorgeschriebener Form und Größe tritt. Die Spaltbreite wird zweckmäßig größer als 1 *mm* gewählt, jedoch nicht wesentlich größer als die wirksame Spalthöhe; dann können das Spektrum oder Teile desselben auf das Auge, eine Photozelle, ein Thermoelement u. dgl. abgebildet werden oder das Spektrum wird, gegebenenfalls nach Ausblendung gewisser Teile, zur Mischfarbe zusammengezogen und dann auf den Strahlungsempfänger abgebildet.

Einen lichtelektrischen Polarisationsapparat hat B. Lange[1]) patentieren lassen. Er besteht aus Lichtquelle, Polarisator, Kondensor, Analysator, Photozelle und einem den Photostrom messenden Instrument, dadurch gekennzeichnet, a) daß der Polarisator oder Analysator gegen eine nicht polarisierende Lichtschwächungseinrichtung auswechselbar ist, die so bemessen ist, daß der Photostrom beim Wechseln von Lichtschwächungseinrichtung und Polarisator nicht geändert wird. b) Verfahren zur Bestimmung der Polarisation mittels eines lichtelektrischen Polarisationsapparates nach Anspruch a, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausschlag des den Photostrom anzeigenden Instruments bei eingeschalteter nicht polarisierender Lichtschwächungseinrichtung durch eine Regeleinrichtung auf einen Wert eingestellt wird, der dem Kreuzungswinkel der Polarisationsprismen entspricht, so daß bei eingeschaltetem Polarisator die Polarisation oder hiervon abgeleitete Werte am Zeigerinstrument ablesbar werden. c) Lichtelektrischer Polarisationsapparat nach Anspruch a, gekennzeichnet dadurch, daß sich Polarisator und Lichtschwächungseinrichtung in einem federnden Schieber mit begrenzten Anschlägen befinden, so daß Polarisator und Aperturblende orientiert austauschbar sind. d) Ein ähnlicher Apparat nach Anspruch a, dadurch gekennzeichnet, daß der Analysator um einen gleichen Winkel beiderseits von der Hauptachse drehbar ist, so daß je nach Stellung des Analysators eine Rechts- oder Linksdrehung angezeigt wird. e) Ähnlicher Apparat nach Anspruch a, dadurch gekennzeichnet, daß die optischen Achsen von Polarisator und Analysator einen Winkel miteinander bilden, der kleiner als 90^0 ist und vorzugsweise 45^0 beträgt. — Der Patentschrift ist eine schematische Zeichnung beigegeben.

Eine neue Art eines Polarimeters hat H. Takô[2]) konstruiert. Das optische System besteht aus zwei Doppelbrechungsprismen, einem Satz Schlitze und Sammellinsen und wirkt wie ein Polarimeter mit Prismen aus isländischem Spat, an denen die Vorräte in brauchbarer Beschaffenheit knapp werden. Es kann zur Bestimmung der optischen Drehungskraft (z. B. in der Saccharimetrie) und zum photoelastischen Studium durchsichtiger Materialien verwendet werden.

Über die Konstruktion eines photoelektrischen Polari-

[1]) D.R.P. 656389 (1938). — [2]) Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **34**, 391 (1938).

sationsapparates für den technischen Gebrauch berichten E. Landt und H. Hirschmüller[1]). K. Fresenius.

Waagen. Eine gläserne Dampfdichtewaage beschreibt J. H. Simons[2]). Der Apparat ist ganz aus Pyrexglas hergestellt, hat einen Dampfmantel zur Herstellung konstanter Temperatur während der Messungen und ist ebenso empfindlich wie eine Ablesung an einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer. Man kann den mittleren Schwerpunkt durch sorgfältiges Biegen oder sorgfältiges Ab- und Zugeben von Glasstückchen einstellen. Man stellt auf reinen Sauerstoff ein, während der Dampfmantel mit den Dämpfen von siedendem Aceton beschickt ist. Ein Fernrohr mit Fadenkreuz zur Beobachtung des Zeigers ist zweckmäßig. Der Schwerpunkt kann so eingestellt werden, daß ein Druckunterschied von 1 cm Quecksilbersäule den Zeiger von seiner höchsten Stellung bis zur tiefsten wechseln macht. So zeigt der Apparat im Bereich von 500 *mm* Druck eine Genauigkeit von 0,2%. — Die Waage hat sich in monatelangem Betrieb bewährt und hat zu Molekulargewichtsbestimmungen unbekannter Gase beim Verfolgen des Destillationsverlaufes einer Mischung von homologen Reihen einer Anzahl von Isomeren gedient. Man kann damit Fraktionen während der Destillation bei konstantem Molekulargewicht besser als solche bei konstanter Temperatur abtrennen.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

Eisen und Stahl. Bestimmung und Trennung nichtmetallischer Einschlüsse in Eisen und Stahl.

Bei der Prüfung der Anwendbarkeit der Jod-Alkohol-Methode zur Bestimmung und Trennung der nichtmetallischen Einschlüsse in Roh- und Gußeisen stieß E. Taylor-Austin[3]) auf Schwierigkeiten infolge des hohen Phosphorgehalts der untersuchten Materialien. Diese Schwierigkeiten führt der Verfasser auf eine partielle Solvolyse zurück, bei der Eisenphosphid und Eisenphosphat in wechselnden Mengen entstehen. Auch synthetisches Manganoxyd und Mangansulfid wird bei 65,5° völlig zersetzt. Titancarbid wird dagegen nicht angegriffen und bleibt unzersetzt zurück. Unsicher ist das Verhalten der Vanadinverbindungen. Für die Untersuchung von Roh- und Gußeisen scheint die Methode also ungeeignet zu sein. Da auch die Versuche mit der Chlormethode nicht zu brauchbaren Ergebnissen führten, versuchte der Verfasser eine mit wäßriger Lösung arbeitende Jodmethode[4]). Hierzu diente eine unter Rühren in Kohlen-

[1]) Deutsche Zuckerind. **62**, 647 (1937). — Siehe hierzu auch M. Bendig und H. Hirschmüller, diese Ztschrft. **120**, 385 (1940); E. Landt und H. Hirschmüller, vgl. diese Ztschrft. **120**, 445 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 587 (1938). — [3]) Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. **25**, 159 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5016 (1939). — [4]) Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. **25**, 121 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5016 (1939).

dioxydatmosphäre in einem 175 *ccm*-Kolben bereitete Lösung von 30 *g* Kaliumjodid und 30 *g* Jod in 100 *ccm* Wasser. Nach Beendigung des Lösens wird auf 125 *ccm* verdünnt und in einen mit Rührer und Stickstoffzuleitung versehenen Kolben filtriert. Unter Kühlung durch Wasser leitet man dann 30 Min. lang Stickstoff ein und gibt anschließend sofort 5 *g* der zu untersuchenden Dreh- oder Frässpäne zu. Die Auflösung ist selbst bei stark phosphorhaltigem Material in längstens 3 Stdn. beendet. Die Lösung wird dann filtriert und der Rückstand zunächst mit 5%iger Kaliumjodidlösung und darauf mit kaltem Wasser jodfrei ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird im Lösungskolben 30 Min. lang bei 80° mit 120 *ccm* einer 5% Natriumcarbonat und 10% Natriumcitrat enthaltenden Lösung behandelt, worauf filtriert und das Filter mit 2%iger heißer Natriumcitratlösung ausgewaschen wird. Das Filter mit dem Niederschlag wird nun in einen 300 *ccm*-Kolben gegeben und 4 Stdn. bei 80° unter Durchleiten von Kohlendioxyd mit 200 *ccm* 10%iger Ammoniumcitratlösung behandelt. Danach wird filtriert, mit heißer 2%iger Ammoniumcitratlösung und Wasser ausgewaschen, verascht und bei 1000° geglüht. Der Glührückstand wird dann nach bekannten Methoden untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen gut überein. Der Phosphor scheint nach den erhaltenen Befunden im Gußeisen in drei Formen vorzuliegen: 1. als in der Jod-Kaliumjodidlösung lösliche Verbindung; 2. als in der Jod-Kaliumjodidlösung unlösliche, aber bei der Citratbehandlung lösliche Verbindung; 3. als auch in diesem Lösungsmittel unlösliche Verbindung, die ebenso wie bei der Chlormethode im Rückstand gefunden wird. Dieser Teil des Phosphors scheint aus mitgerissenen Schlackenteilen zu stammen.

T. E. Rooney[1]) befaßt sich ebenfalls mit der Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse, besonders der Oxyde in Stahl. Im Verlauf seiner Arbeit über die Anwendbarkeit der u. a. von T. E. Rooney und A. G. Stapelton[2]) angegebenen Jod-Alkohol-Methode gelangt der Verfasser nach verschiedenen apparativen Änderungen zur Erörterung des Einflusses verschiedener störender Elemente und Substanzen, wie Phosphor, Sulfide und schwer löslicher Carbide von Chrom, Titan, Vanadin und Molybdän. Phosphor stört nur, wenn er in Mengen von über 0,08% vorliegt. Sulfide werden unter Schwefelabscheidung zersetzt, wobei der freie Schwefel im Rückstand durch Verbrennung beseitigt werden kann. Die durch die Anwesenheit der genannten Carbide auftretenden Schwierigkeiten konnten bis jetzt noch nicht überwunden werden. Die Verwendung anderer Lösungsmittel an Stelle des Alkohols bringt keine Vorteile. A. Eichler.

[1]) Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. 25, 141 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 178 (1939). — [2]) Iron steel ind. brit. foundryman 8, 467 (1935).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 126. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abeltschuk, N. O. siehe Besborodow, M. A.
Abraham, K. siehe Ensslin, F.
Abramowitsch, S. G. Bestimmung der Egalisierfähigkeit von Küpenfarbstoffen 201.
Abresch, K. siehe Kempf, H.
Agliardi, N. siehe Venturello, G.
Alber, H. K. Verfahren zum Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse 73.
Alejew, B. S. siehe Mudretzowa, K. A.
Amelink, F. Mikrokrystalloskopische Reaktion auf Yohimbin 159.
Arefjewa, T. W. siehe Pletenew, S. A.
Arens, H. Bestimmung des Silbers in gebrauchten Fixierbädern 39.
Arens, H. und Berger, H. Bestimmung des Silbers in gebrauchten Fixierbädern 38.
Armstrong, E. F. siehe Fischer, Emil.
Arnold, L. J. siehe Lorenz, A. J.
Artamonow, I. Je. Schnellbestimmung von Wasser in Eichenextrakten 361.
Artjuchin, W. I. Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen 363.
Artjuchin, W. I. und Granewskaja, Z. L. Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Whitespirit 363.
Aschaffenburg, R. und Neave, F. K. Phosphataseprobe der Milch 284.
Asdrubali, M. Bestimmung bakterieller Verunreinigung von Rohmilch mittels der Reduktaseprobe 283.
Ashley, S. E. Q. siehe Murray jun., W. M.
Ashton, W. M. siehe Phillips, G. M.
Asmus, E. Über die Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe beim „Leifo" 161 [Or.].
Aston, F. W. Berechnung der mittleren Massenzahl des Molybdäns 148.
Atkin, W. R. und Shuttleworth, S. G. Bestimmung des Pufferungsvermögens und der Zerstörung des Leders 361.
Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. 12. Bericht (für 1940–1941) 148.
Auerforschungsstiftung. Preisausschreiben für 1943 203.
McAuliffe jun., J. P. siehe Horn, G. P.
Autenrieth, W. — Bauer, K. H. Die Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe zum Gebrauch in chemischen Laboratorien. 6. Aufl. 207 [L.].
Awdalian, D. Ch. Automatisches Calorimeter 308.

Babajew, M. W. Bestimmung von Chrom und Silicium in Ferrochrom 311.
Baker, C. P. und Komich, A. J. Piezometerring 382.
Bakos, A. siehe Kocsis, E. A.
Baljassny, S. S., Rochlin, S. I., Startschewskaja, A. D. und Schlossberg, E. M. Ersatz von Schwefelwasserstoff durch technisches Natriumsulfid bei gerichtschemischen Analysen 208.
Ballhöfer, H. Qualitätsbeurteilung von Butterschmalz 197.
Bancroft, W. D. und Rutzler, J. E. Qualitative Analyse von Blattpigmenten 399.
Barber, C. R. Schwefelsiedepunktsapparatur 308.
Barnes, R. P. siehe Cooper, S. R.
Bates, P. H. siehe Flint, E. P.
Bauer, K. H. Die Lehrapotheke Bd. 4: W. Brandrup, Galenische Pharmazie, 3. Aufl. 203 [L.]. — Bd. 7: A. Mosig, Pharmakognosie, II. Teil 155 [L.]. — Siehe auch Autenrieth, W.
Bauer, R. und Eisen, J. Bestimmung von Mangan, Magnesium und Blei in bleihaltigen Aluminiumlegierungen 393.
Baur, K. siehe Mohr, W.
Beeley, J. siehe Haslam, J.
Beier, H. Chemischer Nachweis des Verderbens von Speisefetten 47.
Benning, A. F. siehe Palfrey, G. F.

Benrath, A. Die Oxydation von Citronensäure durch EisenIII-chlorid, eine photochemische Reaktion 83, 88.
Berger, G. siehe Mannich, C.
Berger, H. siehe Arens, H.
Bergmann, L. siehe Schaefer, C.
Besborodow, M. A. und Abeltschuk, N. O. Nachweis von Inhomogenitäten im Glas 320.
Bhagwat, W. V. und Dhar, N. R. Lichtabsorption durch gesättigte wäßrige Lösungen von K_2CrO_4 und von $K_2Cr_2O_7$ 82, 88.
Bhattacharya, A. K. und Dhar, N. R. Beschleunigung der durch Citronensäure bewirkten Reduktion 6wertigen Chroms zu 3wertigem Chrom durch Sonnenlicht 82, 88.
Bielenberg, W. Bromometrische Bestimmung von Oxybenzolen 88.
Bielenberg, W. und Fischer, L. Chromatographische Trennung von Oxybenzolen 196.
Bielenberg, W. und Goldhahn, H. Chromatographische Trennung von Oxybenzolen 195.
Bielenberg, W., Goldhahn, H. und Zoff, A. Bromometrische Bestimmung von Oxybenzolen 88.
Bielenberg, W. und Kühn, K. Anwendung eines elektrometrischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Oxybenzolen 88 [Or]. — Potentiometrische Untersuchung über die Bromierung von Oxybenzolen in saurer Lösung 89.
Biltz, W. siehe Geilmann, W.; Juza, R.
Blacher, C. Bestimmung der Nichtcarbonathärte des Wassers 46.
Blangey, L. siehe Fierz-David, H. E.
Blaschczyk, G. siehe Klinger, P.
Block, E. Analyse von Kupferlegierungen, Kupferschlacken und Kupferlaugen 394.
Blumenthal, H. Polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium in Zink 55, 59. — Bestimmung von Magnesium in Legierungen 391.
Boëtius, M. Mikrobestimmung des Quecksilbers in anorganischen und organischen Verbindungen 272.
Böttger, W. Löslichkeitsprodukt von Bleijodat 63.
Bogdanow, K. A. Titration von Blei 12.
Bogdantschenko, A. G. Schnellbestimmung von Silicium in Ferrosilicium 235.
Bondarenko, M. M. siehe Rasskin, L. D.
Bonhoeffer, K. F. Die chemische Reaktion. Bd. VI: Fr. Fichter, Organische Elektrochemie 195 [L].
Boone-van den Haute, J. siehe Ruyssen, R.
Boudet, F. H. siehe Boutron, A. F.
Boutron, A. F. und Boudet, F. H. Bestimmung der Härte des Wassers 46.
Boye, E. Selbsttätige Temperatureinstellung für Trockenschrank mit Gasheizung 338.
Brandrup, W. Galenische Pharmazie. 3. Aufl. 203 [L].
Brenner, M. W. und Poland, G. L. Bestimmung von Äthylendibromid 128.
Brinkmann, C. Membranvakuummeter 384.
Briscoe, H. V. A., Robinson, P. L. und Stoddart, E. M. Darstellung von Kaliumrheniumhexachlorid 422.
Brockmann, H. und Schodder, Hella, Ersatz der Einheitssorte Aluminiumoxyd in der chromatographischen Analyse durch Al_2O_3-Präparate von definierter abgestufter Aktivität 103.
Brown, W. G. Mikrochromatographische Trennungsmethode 102.
Brude, G. siehe Fester, G.
Brüggemann, J. Über eine Rührelektrode mit Schleifkontakt 296 [Or].
Bryant, L. R. siehe Skelton, F. M.
Bürger, K. Mikrobestimmung von Schwefel in sulfidischen Erzen 210.
Bulawski, A. G. siehe Salkind, Ju. S.
Bunzl, E. Untersuchung von Zementfarben mittels Wertzahlen 364.
Burkhart, B. A. Elektrometrische Bestimmung der diastatischen Kraft von Malz 153.
Burssuk, A. Ja. Bestimmung von Phosphor in einfachen Kohlenstoffstählen 269.

Cahen, R. und Feuer, H. Mikromethode zur elektrophotometrischen Morphinbestimmung 157.
Cantor, S. M. siehe Hurd, Ch. D.
Castiglioni, A. Nachweis von Bleitetraäthyl 60 [Or]. — Gravimetrische Bestimmung von EisenIII-cyanid- neben EisenII-cyanid-Ionen 61 [Or].
Cerna, W. W. siehe Romer, J. B.
Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft „Metall und Erz". Ermittelung des empirischen Faktors zur Bestimmung des Bleis als Bleichromat 129. – Analyse von Kupferlegierungen, Kupferschlacken und Kupferlaugen 394.

Chikalo, L. Beschleunigung der Wasserbestimmung in Butter 198.
v. Cholnoky, L. siehe Zechmeister, L.
Clark, G. R. Bestimmung von 1,4-Dioxyanthrachinon in Alizarincyaningrün F 201.
Clark, R. H. siehe Hantzsch, A.
Comrie, A. A. D. Colorimetrische Bestimmung der konservierenden Kraft des Hopfens 153.
Conrad, A. J. siehe Frisk, P. W.
Cooper, S. R. und Barnes, R. P. Verbesserung des Verfahrens der Enoltitration nach Kurt H. Meyer 127.
Copley, M. J. und Deitz, V. Torsionsmanometer zum Messen der Kraft eines Molekularstrahles 385.
de Cori, P. siehe Nasini, A. G.
Corner, Mary und Hunter, H. Genauigkeit von Mikrowägungen 231.
Cozzi, D. Polarographische Bleibestimmung in Weißmetallen 49, 59. – Bestimmung von Ascorbinsäure in Fruchtsäften 154.
Craig, D. N. Elektrolytische Widerstände zur Messung von Temperaturen mit Hilfe von Gleichspannung 266.
Crippa, G. B. und Galimberti, P. Reduktion von 1-Nitro-2-phthalimidonaphthalin 31.
Cummins, J. E. und Higginson, W. A. Bestimmung von Fluor in konservierten Hölzern 396.

Dahn, H. siehe Erlenmeyer, H.
Daringtón Hall-Verwaltung. Elektrisches Heizgestell für einen Mikro-Kjeldahlapparat 337.
Dattler, Gretl siehe Schwab, G.-M.
Davies, J., Thomas, B. F. und Thomas, S. B. Vergleich der Resazurinprobe mit der Methylenblauprobe der Milch 285.
Davies, May siehe Williams, A. M.
Dawydow, A. L. und Malzew, W. F. Colorimetrische Bestimmung des Molybdäns mittels Kaliumrhodanids 315.
Déchène, G. Neuartige photoelektrische Zellen 149.
Deitz, V. siehe Copley, M. J.
Delitsch, H. Bestimmung der Ameisensäure gemeinsam mit anderen Gärungssäuren 289.
Denigès, G. Mikrokrystalloskopischer Nachweis von Brom in Chloroformlösungen 156. – Apomorphinreaktion 157.
Dhar, N. R. siehe Bhagwat, W. V.; Bhattacharya, A. K.
Dickens, P. siehe Thanheiser, G.
Diemair, W., Strohecker, R. und Keller, H. Bestimmung flüchtiger Stoffe durch Oxydation mit Hypochloritlösung 48.
Dietz, W. Bestimmung des Chroms in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein 311.
Dimroth, K. Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen 351.
Dixon, F. und Jenkins, D. C. Nachweis tierischer oder pflanzlicher Produkte im Wasser 355.
Dobratz, I. W. siehe Palfrey, G. F.
Dorner, W. Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in frischem Käse als Hilfsmittel der Betriebskontrolle 316.
Dozinel, Ch. siehe Klatt, W.
Drăgulescu, C. und Latiu, E. Konduktometrische Titration des Bleis mit Jodat 63 [Or]. – Potentiometrische Titration des Bleis mit Jodat 67 [Or].
Dravnieks, A. Polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan in Firnissen und Lacken 300 [Or].
Dreyer, H. siehe Eusslin, F.
Droz, M. E. siehe Garman, R. L.
Drummond, J. C. siehe Wright, M. D.
Ducasse, J. siehe Quelet, R.
Duhr, J. siehe Wüst, F.
Dymow, A. M. und Moltschanowa, R. S. Bestimmung von Uran im Stahl 315.

Edwards, A. E. und Otto, C. E. Mikrorefraktometer 232.
Eegriwe, E. Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen. VI. Mitteilung 134 [Or].
Eggertsen, F. T. siehe Kolthoff, I. M.
Ehrlich, C. Feststellung von Milcheiter 283.
Eiduss, Ja. T. Absorption des Acetylens mittels alkalischer Quecksilbercyanidlösung 222.
Eisen, J. siehe Bauer, R.
Elek, A. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 79.
Emerson, Gladys A. siehe Emerson, O. H.; Evans, H. M.
Emerson, O. H. siehe Evans, H. M.; Olcott, H. S.
Emerson, O. H., Emerson, Gladys A. und Evans, H. M. Biologisches Verhalten des Tocopherochinons 255.

Emmerie, A. und Engel, Ch. Colorimetrische Bestimmung von α-Tocopherol 253, 265.
Endraß, H. Bestimmung einiger wichtiger Legierungsbestandteile von Stählen mit dem lichtelektrischen Colorimeter 119.
Engel, Ch. siehe Emmerie, A.
Engelhardt, R. siehe Lommel, W.
Enk, E. Verhalten des vierwertigen Rheniums bei der H_2S-Fällung 422.
Ensslin, F. Polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium 55, 59.
Ensslin, F., Dreyer, H. und Abraham, K. Polarographische Bestimmung von Blei-, Cadmium-, Thallium- und Zinnspuren in reinem Zink 55, 59. – Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Thallium und Cadmium in Zinklegierungen 55, 59.
Epha, H. Ein Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung 241 [Or].
Erali, K. siehe Lapp, Ch.
Erlandsen, L. siehe Lunde, G.
Erlenmeyer, H. und Dahn, H. Organische Verbindungen als Adsorbentien für die chromatographische Metalltrennung 115.
Erlenmeyer, H. und Schoenauer, W. Eignung der Violursäure für chromatographische Zwecke 116.
vor dem Esche, W. siehe Seith, W.
Escher, R. siehe Karrer, P.
Evans, H. M. siehe Emerson, O. H.
Evans, H. M., Emerson, O. H. und Emerson, Gladys A. Isolierung von Vitamin E 253, 265.
Evans, H. M. und Scott Bishop, Katharine. Nachweis des Vitamins E 253, 265.
Eyles, G. E. S. siehe Hoar, T. P.
Eysank, E. siehe Mohr, W.

Fairchild, J. G. Untersuchung von Wasser auf Fluoride 356.
McFarlane, W. D. und Sutherland, A. J. Bestimmung von Vitamin A 154.
Fedotow, W. P. Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wasser 358.
Feigl, F. und Zappert, R. Mikronachweis von Polyoxyverbindungen 206.
Fernholz, E. Ermittlung der Konstitution des α-Tocopherols 253, 265.
Fester, G. und Brude, G. Vanadinsäure in Schwefelsäure als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Feuer, H. siehe Cahen, R.
Fichter, Fr. Organische Elektrochemie 195 [L].
Fierz-David, H. E. und Blangey, L. Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 5. Aufl. 200 [L].
Fife, J. G. Bestimmung geringer Kobaltmengen neben viel Zink durch innere Elektrolyse 239.
Fincke, H. Nachweis von Formaldehyd 283.
Finn, W. J. siehe Kaufmann, G.
Fischbeck, K. siehe Schmidt, Albrecht.
Fischer, Emil und Armstrong, E. F. Ersatz des Chlors durch die Methoxylgruppe 43.
Fischer, Joh. Eisengehalt von Chrombädern 81, 88.
Fischer, Joseph. Nachweis und Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren in metallischem Platin 39. – Nachweis von Phosphorspuren in Platin 191.
Fischer, K. Colorimeter mit spektraler Zerlegung 461.
Fischer, L. siehe Bielenberg, W.
Fischer, O. siehe Schwarz, G.
Fischer-Jørgensen, P. und Tønnesen, M. Chromatographische Analyse von Mutterkornpräparaten 104.
Fischler, F. siehe Souci, S. W.
Fisher, A. Spektralanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom, Vanadin, Kobalt, Titan, Kupfer und Wolfram in Stählen 120.
Flieg, O. Bestimmung der Ameisensäure gemeinsam mit anderen Gärungssäuren 289. – Untersuchung von Gärfutter 289, 291.
Flint, E. P. und Bates, P. H. Methode zur Beurteilung der Güte des Brandes von Portlandzementklinkern 366.
Floderer, I. siehe Schulek, E.
Flood, H. Imprägnierungsvorschrift für Filtrierpapier zu chromatographischen Zwecken 103.
Flosdorf, E. W. Einfache McLeod-Meßvorrichtung 385.
Flügge, S. siehe Hahn, O.
Flügge, S. und Mattauch, J. Ergebnisse der Isotopenforschung 1942 bzw. 1943 459.
Foulke, D. G. siehe Schneider, F.
Foulke, D. G. und Schneider, F. Mikrotechnik in der organischen qualitativen Analyse 347.
Franquin, J. siehe Verain, M.
Frehden, O. siehe Wasicky, R.
Frehden, O. und Fürst, K. Nachweis von Chloroform mit Hilfe der Tüpfelanalyse 204. – Nachweis kleiner Mengen primärer aromatischer Amine 205. –

Tüpfelnachweis von Ameisensäure 206. – Tüpfelnachweis von Polyoxyverbindungen 206.
Frehden, O. und Goldschmidt, L. Nachweis von Zuckern und anderen Kohlenhydraten 203. – Nachweis von α-Aminosäuren 204.
Frese, N. A. Bestimmung von Sand und Glas in Glaschargen 317.
Frey, A. Nachweis von Cellulose 397.
Fricke, R. siehe Müller, Horst.
Fricke, R. und Sammet, R. unter Mitarbeit von Schröder, W. Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Blei mit Kaliumchromat 13 [Or].
Friedrich, A. Beanspruchung des Bleidioxyds in der Mikro-Elementaranalyse 40.
Frisk, P. W. und Conrad, A. J. Bestimmung des Restammoniaks im Wasser in Gegenwart von Chloramin 356.
Fritzsche, H. siehe Karrer, P.
Fröhlich, F. siehe Volmer, W.
Fröhlich, K. W. Laboratoriumsgeräte aus Gold-Platin 35.
Frolow, W. S. siehe Tschmutow, K. W.
Frumgarz, M. W. siehe Medwinskaja, L. Ju.
Fry, E. M. siehe Quiggle, D.
Fuchs, L. Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat 189.
Fuchs, P. Das Einheitsverfahren der indirekten Analyse in der Praxis 243 [Or]. – Schnellverfahren zur vereinfachten Bestimmung der Gärungssäuren, einschließlich Ameisensäure, in Gärungsmaterialien 289 [Or]. – Berechnung der Säuregehalte in Gärfuttern 289.
Fürst, K. siehe Frehden, O.
Furter, M. Cerimetrische Bestimmung von Tocopherolen 254, 265.
Furter, M. und Meyer, R. E. Photometrische Bestimmung von α-Tocopherol 254, 265.

Gad, G. und Naumann, Käte. Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Zink im Wasser mit Dithizon 357.
Galimberti, P. siehe Crippa, G. B.
Garan, W. F. siehe Schportenko, P. I.
Garman, R. L. und Droz, M. E. Gleichstrom-Elektronenröhrenvoltmeter 149.
Garrett, A. B. Automatische Kühlvorrichtung für Thermostaten 339.
Gastinger, E. Beitrag zur analytischen Chemie des Galliums 373 [Or].
Gatti, C. und Kñalinsky, A. Bestimmung der Ascorbinsäure nach J. Tillmans in tanninhaltigen Vegetabilien wie Tee und Maté 155.
Gawrilow, M. K. Schnellbestimmung von Schlacke im Zement 364.
Geiger, A. siehe Karrer, P.
Geilmann, W. (unter Mitarbeit von Wiechmann, Fr. † und Wrigge, Fr. W.) Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Fällung des Rheniums verschiedener Wertigkeit als Sulfid 418 [Or].
Geilmann, W. und Hurd, L. C. Trennung von 4- und 7wertigem Rhenium durch H_2S-Fällung 422.
Geilmann, W. und Lange, G. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Abscheidung und Bestimmung des Rheniums als Sulfid 321 [Or].
Geilmann, W. und Weibke, F. Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat 420.
Geilmann, W. und Wrigge, Fr. W. Über Rheniumsesquioxyd 422.
Geilmann, W., Wrigge, Fr. W. und Biltz, W. Darstellung von Rheniumtrichlorid 418.
Geisow, H. Farbreaktion des Titan IV-oxyds mit Chromotropsäure 270.
Generalinspektor für Wasser und Energie. Verzeichnis von Fachausdrücken der Hydrologie des unterirdischen Wassers 240.
Georgobiani, M. Ja. siehe Tana najew Iw.
Ghosh, A. N. siehe Schwab, G.-M.
Gilcreas, F. W. und Hallinan, F. J. Colorimetrische Bestimmung von Chlor im Wasser 355.
Girard, A. Schwefelbestimmung in legierten Stählen 272.
Girard, R. Mikrochemische Prüfung von Strophantussamen 156.
Gluud, W. und Schneider, G. Silbersulfat enthaltende konz. Schwefelsäure als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Gmelin, P. Die technischen Meß-, Kontroll- und Regelgeräte auf der Achema 1937 382.
Goldhahn, H. siehe Bielenberg, W.
Goldman, F. H. siehe La Mer, V. K.
Goldschmidt, L. siehe Frehden, O.
Golumbic, C. und Mattil, H. A. Verlauf der Oxydation des α-Tocopherols 255.
Gorbatschewa, A. Caseinbestimmung in Kuhmilch 282.

Goris, A. Mikrochemische Prüfung von Strophantussamen 156.
Gotô, H. Titration von Kaliumchlorid mit Silbernitrat in Gegenwart verschiedener Indikatoren im ultravioletten Licht 139, 147.
Graefe, E. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Straßenbaustoffen 366.
Graf, J. C. B. siehe Martini, A.
Graham, W. R. siehe Kay, H. D.
Granewskaja, Z. L. siehe Artjuchin, W. I.
Graumann, E. siehe Schmidt, Erich.
Gray, N. und Sanders, M. C. Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl 386.
Griffin, A. E. Bestimmung von Chlor-Chloramin im Wasser 356.
Griffiths, E. Apparate für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Härteöl 362.
Grigorjewa. Maßanalytische Bestimmung von Sulfat im Wasser 355.
Grote, Fr. Die adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats und ihre Auswirkung auf die analytische Bestimmung des Bleis als Bleichromat 129 [Or].
Gründer, W. siehe Hoffmann, W.
Gründer, W. und Sauer, H. Feinheitsbestimmung von Kohlenstaub, Zement und Schwerspat 383.
Grünewald, W. Elektrolytische Zinkbestimmung 38.
Grüß, H. Widerstandsthermometer 266.
Gucker, F. T., Pickard, H. B. und Planck, R. W. Mikrocalorimeter 267.
Günther, P. L. und Rebentisch, W. Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl 194.
Guerrant, N. B. siehe Menaker, M. H.
van Gulik, H. Fettbestimmung in Molkereiprodukten 199.
Gutmann, S. M. und Hochfeld, R. W. Schwefelbestimmung in Gußeisen 272.
Gwatkin, R. siehe Hadwen, S.

Hable, G. J. siehe Koch, J. R.
Hadwen, S. und Gwatkin, R. Nachweis von anormaler Kuhmilch 283.
Hahn, G. und Tulus, M. R. Verhalten der o-Nitrophenylessigsäure bei der Reduktion 31.
Hahn, O. Ergebnisse der Isotopenforschung 1941 458.
Hahn, O., Flügge, S. und Mattauch, J. Ergebnisse der Isotopenforschung 1942 458.
Haitinger, M. Sonderanwendungen der mikrochemischen Fluorescenzanalyse 370, 371.
Haitinger, M. und Hoffmann, Josef. Fluorescenz von ThoriumIV-oxyd und ThoriumIV-sulfat unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen 370. – Störung der Uranylbandenprägung in Gegenwart von Zinkspuren 372.
Halačka, K. Titrimetrische Bestimmung von Vitamin C in Pflanzen 154.
Halla, F. und Windmaisser, F. Antimonbestimmung 218 [Or].
Hallinan, F. J. siehe Gilcreas, F. W.
Hamáčková, J. Prüfung von Wasser auf Nitrite 354.
Hannum, H. F. siehe Romer, J. B.
Hansen, G. Lichtelektrisches Mikrophotometer für technischen Gebrauch 189.
Hantzsch, A. und Clark, R. H. Molare Extinktionskoeffizienten von Chromsäurelösungen 82, 88.
Harrington, R. J. siehe Kaufmann, G.
Hartleif, G. Spektralanalytische Bestimmung von Aluminium in Stahl und Eisen 395.
Haslam, J. und Beeley, J. Bestimmung von Kali und Natron in feuerfestem Material 287.
Havemann, R. Colorimetrische Schnellbestimmung von Eisen in Aluminiumlegierungen 391. – Weka-Photozellen-Colorimeter 392.
Hayman, D. F. Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse 72.
Hegedüs, B. siehe Ruggli, P.
Heintz, L. Beurteilung des Malzes 153.
Hennion, G. F. Selbsttätig sich füllendes Pyknometer 384.
den Herder, P. C. siehe Kruisheer, C. I.
Hernegger, F. Fluorescenz von Niob und Uran 369.
Herrmann, P. Bestimmung der Härte des Wassers 46.
Herzner, R. A. Bestimmung der Holzfeuchtigkeit 367.
Heselwood, W. C. Bestimmung der spezifischen Wärme von Härteölen 362.
Hetrick, L. E. siehe Horn, G. P.
Heucke, R. siehe Schweigart, H. A.
Heyne, G. und Moers, K. Fällung des Rheniums als Sulfid unter Druck 321.
Heyrovský, J. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in reinem Zink 54, 59.
Hicks jun., J. F. G. Calorimeter für tiefe Temperaturen 308.

Hierneis, J. Bestimmung von Alkylaminen 243.
Higginson, W. A. siehe Cummins, J. E.
Hill, A. S. G. Photoelektrischer Rauchdurchlässigkeitsmesser 461.
Hiltenkamp, H. siehe Schottky, H.
Hirschmüller, H. siehe Landt, E.
Hoar, T. P. und Eyles, G. E. S. Schwefelbestimmung in Weichstahl 272.
Hobert, R. H. siehe Palfrey, G. F.
Hochfeld, R. W. siehe Gutmann, S. M.
Höll, K. Wasseruntersuchungen 152 [L].
Hoffmann, Josef. Über Uran und uranähnliche Fluorescenzen 369 [Or]. – Beurteilung der Größenordnung von analytisch gefällten und gesammelten Uranspuren 369. – Siehe auch Haitinger, M.
Hoffmann, Josef und Linke, B. Einfluß des Thoriums auf die Fluorescenz des Uranyl-Ions 370. – Versuche zur quantitativen Trennung von Zink- und Uranspuren 372.
Hoffmann, W. Feinheitsbestimmung von Erzaufbereitungen 383. – Siehe auch Gründer, W.
Hofmann, K. A. Farbreaktion des TitanIV-oxyds mit Chromotropsäure 270.
Hohn, H. Polarographische Bestimmung von Blei- und Zinkspuren im Zink 54, 59.
Hollard, A. Elektrolytische Fällung des Nickels 414.
Holleck, L. Die polarographische Bestimmung des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden 1 [Or].
Hollemann, A. F. Lehrbuch der Chemie. 1. Teil: Anorganische Chemie. 22. und 23. Aufl., bearbeitet von E. Wiberg 336 [L].
Holmberg, T. Diphenyläther-Calorimeter 307.
Holmes, F. E. Thermoregulator zur direkten Überwachung des elektrischen Stromes in Heizbädern 338.
Holowiecki, K. Gerät zur Messung von Dampfmengen 385.
Holthöfer, H. Ergänzungsbuch nach dem Stande vom 1. Mai 1943 zu Holthöfer und Juckenack Lebensmittelgesetz Band I und II (2. Aufl.) 197 [L].
Hoo, V., Ma, T.-S. und Sah, P. P. T. Darstellung von 2,6-Dichlorphenolindophenol 15.
Horn, G. P., Hetrick, L. E. und McAuliffe jun., J. P. Schnellanalyse von Kalksteinen, Zementrohmehl, Portlandzementklinker und Zement 366.
Horvai, R. siehe Kocsis, E. A.
Hückel, W. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 4. Aufl. I. Bd. 279 [L].
Hunt, I. V. Indigocarminreaktion zum Nachweis von Chloraten und Hypochloriten in Milch 282.
Hunter, H. siehe Corner, Mary.
Hurd, Ch. D. und Cantor, S. M. Analytische Trennung verschiedener Zukker 42.
Hurd, L. C. siehe Geilmann, W.
Hurley jun., F. W. siehe Scott, A. F.

Ilkovič, D. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in reinem Zink 54, 59.
Illiminskaja, W. T. Schnellbestimmung von Magnesiumoxyd in Carbonatgesteinen und Zementen 366.
Ingersoll, L. R. Spektroradiometrische Methode und Apparat zur Messung geringer Elliptizitäten polarisierten Lichtes 461.
Iochelsson, D. B. Bestimmung von Salpetersäure in Trinkwasser 356.
Irvine, J. C. siehe Purdie, T.
Ishii, R. siehe Wada, I.
Isler, O. Ermittelung der Konstitution des α-Tocopherols 253. – Beständigkeit der Esterabkömmlinge des d-,l-α-Tocopherols 256, 265.

Jablonski, C. F. Bestimmung von Pseudocumidin in Säurefarbstoffen 201.
Jacob, K. D. siehe Ross, W. H.
Jarrett, M. E. D. Colorimetrische Bestimmung von Blei, Kobalt und Mangan in Farben und Lacken 301, 307.
Jaulmes, P. und Poujol, L. Bestimmung des Butterfettes in Trockenmilch 285.
Jelinek, B. Thermostat 339.
Jelley, E. E. Mikrorefraktometer 232.
Jenkins, D. C. siehe Dixon, F.
Jensen, P. siehe Ruggli, P.
Jepsen, A. und Madelung, P. Phosphatasemethoden bei der Kontrolle von dauerpasteurisierter und stassanisierter Milch 284.
Jockers, K. siehe Schwab, G.-M.
Jørgensen, H. Chr. Lactosegehalt normaler Milch 282.
John, W. Ermittlung der Konstitution des α-Tocopherols 253, 265.

Johnson, C. R. Nephelometrische Titration von $Ag^{\cdot}$ und $Cl^{\prime}$ gegeneinander 118. – Siehe auch A. F. Scott.
Joseph, T. L. siehe Kalina, M. H.
Josten, G. W. Photoelektrisches Relais 149.
Jungnickel, H. siehe Siewert, G.
Justh, R. siehe Traube, W.
Juza, R. und Biltz, W. Tensimetrische Untersuchung des Systems Schwefel-Rhenium 330, 422.

Kalina, M. H. und Joseph, T. L. Maßanalytische Mikrobestimmung von Kohlenstoff im Stahl 192.
Kallós, J. F. siehe Kocsis, E. A.
Kamm, O. Analysengang für die organische qualitative Analyse 347. – Begriff der Löslichkeit 350.
Kanamori, Y. siehe Kobayashi, S.
Karrer, P., Escher, R., Fritzsche, H., Keller, H., Ringier, B. H. und Salomon, H. Chemische Eigenschaften des α-Tocopherols 253, 265. – Potentiometrische Bestimmung der Tocopherole 253, 265. – Oxydation der Tocopherole zu Chinon 253, 265. – Cerimetrische Bestimmung der Tocopherole 255, 265.
Karrer, P., Fritzsche, H., Ringier, B. H. und Salomon, H. Ermittlung der Konstitution des α-Tocopherols 253, 265.
Karrer, P. und Geiger, A. Untersuchung von Tocopherochinon 255.
Karrer, P. und Keller, H. Ermittlung der Konstitution des α-Tocopherols 253, 265.
Kaufmann, G., Finn, W. J. und Harrington, R. J. Miniaturpenetrometer zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten 362.
Kay, H. D. und Graham, W. R. Phosphataseprobe der Milch 283.
Keller, H. siehe Diemair, W.; Karrer, P.
Kempf, H. Schnellbestimmung von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium in Stahl und Eisen 340.
Kempf, H. und Abresch, K. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen 150. – Bestimmung des gebundenen Stickstoffs in Stählen 387.
Kilian, W. Polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium in Elektrolytzink 55, 59.
King, W. H. Bestimmung von Chinaldin in einigen Kohlenteerfarbstoffen 201.
Kinsman, S. und Noller, C. R. Bestimmung von Alkoxyl 126.
Kirillow, N. I. Silberbestimmung in Silberhalogenidabgängen 38.
Kirner, W. R. Gleichung der Reaktion von Bleidioxyd und Stickstoffdioxyd 41. – Absorptionsmechanismus von Stickoxyden an Bleidioxyd bei Mikroverbrennungen 233.
Kisser, J. und Lohwag, K. Untersuchung verholzter Zellwände 397.
Klatt, W. und Dozinel, Ch. Der Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Eisen- und Manganbestimmung 97 [Or].
Klein, D. Bestimmung von Aminen 246.
Kliefoth, W. siehe Schaefer, C.
Klinger, P. Bestimmung des Molybdäns in Stahl 313.
Klinger, P. und Koch, W. Photometrische Bestimmung von Titan mit Chromotropsäure 124. – Photometrische Bestimmung und Trennung von Niob, Tantal und Titan in Stahl und Ferrolegierungen 269. – Bestimmung von Stickstoff im Stahl 390.
Klinger, P., Koch, W. und Blaschczyk, G. Mikroanalytische Untersuchung von Eisen und Stahl 120.
Kñalinsky, A. siehe Gatti, C.
Knox, W. J. Wasserthermostat für Löslichkeitsmessungen 338.
Kobayashi, S., Kanamori, Y. und Kosiya, K. Bestimmung von Silicateinschlüssen in Stahl 237.
Kobsarenko, W. S. siehe Tananajew, N. A.
Koch, J. R., Hable, G. J. und Wrangell, L. Über die Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen von Handelswachsen 286.
Koch, W. siehe Klinger, P.
Kocsis, E. A. und Bakos, A. Beobachtungen bei Anwendung der Capillaranalyse 175.
Kocsis, E. A. und Horvai, R. Untersuchung von Luminescenzindikatoren 139, 147.
Kocsis, E. A., Kallós, J. F., Zádor, Gy. und Molnár, L. Luminescenz-Titrationen III. Titration von Blei- und Quecksilber-Ionen bzw. über das Titrieren mit diesen Substanzen 452 [Or].
Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und Kallós, J. F. Luminescenz-Titrationen I. Über Titration von Silber-Ionen und mit Silbernitrat 138 [Or]. – Luminescenz-

Titrationen II. Titrationen von Haloid-Ionen und anderen, ähnlich wirkenden Ionen nebeneinander 177 [Or].
Kohlrausch, F. Löslichkeitsprodukt von Bleijodat 63. – Konduktometrische Bestimmung der Beständigkeit von Glas 318.
Kohout, M. Bestimmung der Jodzahl von Flußwässern 354.
Kolessnik, A. A. Titrimetrische Bestimmung von Vitamin C 154.
Kolthoff, I. M. Verwendung einer Jodelektrode bei der potentiometrischen Titration von Blei mit Jodiden 67.
Kolthoff, I. M. und Eggertsen, F. T. Adsorptive Eigenschaften des Bleichromats 129.
Kolthoff, I. M. und Pan, Y.-D. Amperometrische Titration von Blei mit Jodat. 63.
Komich, A. J. siehe Baker, C. P.
Konoplew, A. Bestimmung von Butterfälschungen 199. – Bestimmung von Phenol, Kresol, Naphthalin und Formalin in Milch 283.
Kosiya, K. siehe Kobayashi, S.
Kovach, L. siehe Standen, G. W.
Kozlowa, A. A. und Portnow, M. A. Polarographische Analyse in der Kontrolle der Zinkerzeugung 55, 59.
Kraus, R. und Novák, J. V. A. Polarographische Bestimmung von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in Rohzinkerzen 55, 59.
Krause, H. Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphat- und des Zink-Ions 404 [Or].
Kreker, H. Nachweis der Milcherhitzung 284.
Krey, J. Bestimmung des Chlorophylls in Meerwasserschöpfproben 359.
Kröcker, F. siehe Meixner, A.
Krössin, E. Polarographische Bestimmung von Blei- und Wismutspuren in Kupfer, Zink, und Zinklegierungen 55, 59.
Kruisheer, C. I., den Herder, P. C. und Mulders, E. M. J. Bestimmung der Härte von Butter 198.
Krumholz, P. Untersuchung über die Dodekamolybdophosphorsäure 343.
Kubiczek, G. und Schrecker, A. Elektrisch geheizter Schmelzpunktapparat 308.
Kühl, G. W. Hydrotimeter zur Bestimmung der Härte des Wassers nach Boutron und Boudet 46.
Kühn, K. siehe Bielenberg, W.
Küntzel, A. Gerbereichemisches Taschenbuch. 5. Aufl. 359 [L].
Kugel, A. W. Schwefelbestimmung in Gußeisen 272.
Kuhn, R. und Winterstein, A. Farbregeln für konjugierte Doppelbindungen 353.
Kunz, A. siehe Zemplén, G.
Kurin, N. P. Elektrisches Quecksilberdifferentialmanometer 383.
Kurtz, L. Ju. und Woano, W. G. Thermostat für tiefe Temperaturen 339.

La Mer, V. K. und Goldmann, F. H. Löslichkeitsprodukt von Bleijodat 63.
Landesanstalt für Gewässerkunde und Hauptnivellements. Verzeichnis von Fachausdrücken der Hydrologie des unterirdischen Wassers 240.
Landt, E. und Hirschmüller, H. Photoelektrischer Polarisationsapparat 463.
de Langavant, J. Cl. Messung der Hydratationswärme von Zement 365.
Lange, B. Lichtelektrischer Polarisationsapparat 462.
Lange, G. siehe Geilmann, W.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. 279 [L].
Lanke, L. S. Bestimmung der Ascorbinsäure in Beeren und Obst mit starker Eigenfarbe 155.
Lapp, Ch. und Erali, K. Zweidimensionale Chromatographie 103.
Laţiu, E. Die Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie 184 [Or]. – Siehe auch Drăgulescu, C.
Lepper, W. Bestimmung der Gärungssäuren 289, 291.
Levine, M. siehe Vaughn, R.
Liem, H. T. Nachweis von Terbolan im Brunnenwasser 354.
Liese, J. Prüfverfahren für Holzschutzmittel 397.
Liesegang, R. E. Capillaranalyse I 172 [Or]. – Capillaranalyse II 334 [Or]. – Kolloide in der Technik. 2. Aufl. 200 [L].
Lindner, J. Ungünstiger Einfluß des Bleidioxyds in der Mikro-Elementaranalyse 40. – Absorption von Stickoxyd an Bleidioxyd 234.
Lindorf, H. Widerstandsthermometer für elektrische Temperaturmessung 265.
Lindsey, A. J. Mikroelektrolytische Bestimmung von Kupfer in Gegenwart anderer Metalle mit kontrolliertem Potential 77.
Linke, B. siehe Hoffmann, Josef.

Linser, H. Luminescenztitrationen unter Verwendung von β-Methylumbelliferon als Indikator 140, 147.
Little, L. Vergleich der Resazurinprobe mit der Methylenblauprobe bei der Untersuchung der Milch 285.
Ljalikow, Ju. S. siehe Ussatenko, Ju. I.
Ljalikow, Ju. S. und Ussatenko, Ju. I. Polarographische Bestimmung von Nickel in Spezialstählen 315.
Lohwag, K. siehe Kisser, J.
Lommel, W. und Engelhardt, R. Silbersulfat enthaltende konz. Schwefelsäure als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Long, Ch. Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Ferrolegierungen 192.
Lorenz, A. J. und Arnold, L. J. Titerstellung der Lösungen von 2,6-Dichlorphenol-indophenol mit EisenII-verbindungen 127.
Lu, M.-N. siehe Travers, A.
Lukaschewitsch, W. O. Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen 30.
Lunde, G. Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln. 2. Aufl., bearbeitet von L. Erlandsen 281 [L].
Lundell, G. E. F. Bestimmung von Blei in kohlenstoffhaltigen und legierten Stählen 238.
Lundell, G. E. F., Hoffman, J. I. und Bright, H. A. Trennung des Kupfers von Aluminium, Eisen und Mangan, sowie von Chrom, Nickel und Kobalt bei der Bestimmung des Kupfers in Stahl 150. – Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Ferrolegierungen 192.

Ma, T.-S. siehe Hoo, V.
Madelung, P. siehe Jepsen, A.
Malaprade, L. Abbau mehrwertiger Alkohole durch Perjodsäure zu Formaldehyd und Ameisensäure 206.
Malzew, W. F. siehe Dawydow, A. L.
Mann, H. Untersuchung von Lagermetallen 49, 59.
Mannich, C. und Berger, G. Verhalten von o-Nitroacetoveratron beim Versuch der Reduktion zu dem entsprechenden Amin 31.
Martini, A. Mikroreaktionen des Yohimbins 159.
Martini, A. und Graf, J. C. B. Mikrochemische Unterscheidungsreaktionen für Cocain, Novocain und Stovain 158.
Masner, L. Bemerkungen zur Lederanalyse 360.
Mattauch, J. siehe Flügge, S.; Hahn, O.
Mattil, H. A. siehe Golumbic, C.
Maucha, R. Colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffzahl des Wassers an Ort und Stelle 357.
Mediger, Verwendung schwerlöslicher Silbersalze zur potentiometrischen Bestimmung ihrer Anionen 71.
Medwinskaja, L. Ju., Roshdesstwenski, W. S. und Frumgarz, M. W. Bestimmung von Colibakterien in Bier 152.
Meenen, H. W. Bestimmung von Tocopherol 254.
Meixner, A. und Kröcker, F. Mikrobestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen 273.
Meloche, V. W. und Pingrey, Katherine. Mikrobestimmung von Magnesium in Seewasserrückständen 357.
Menaker, M. H. und Guerrant, N. B. Titerstellung der Lösungen von 2,6-Dichlor-phenolindophenol 127.
Menefee, S. G. und Overman, O. R. Halbmikro-Kjeldahlmethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Milch 282.
Mentzer, Ch. siehe Meunier, P.
Merriman, T. Methode zur Beurteilung der Güte des Brandes von Portlandzementklinker 366.
Merz, A. R. siehe Ross, W. H.
Mettelock, P. siehe Stumper, R.
Meunier, P. und Mentzer, Ch. Bestimmung der Ascorbinsäure in Milch 155.
Meunier, P. und Vinet, A. Colorimetrische Bestimmung von Tocopherol 254.
Meyer, J. F. siehe Wagner, E. C.
Meyer, Kurt H. Enoltitration unter Verwendung von 2-Naphthol zum Verbrauch des überschüssigen Broms 127.
Meyer, R. E. siehe Furter, M.
v. Mikusch, J. D. siehe Pelikan, K. A.
Miroschnitschenko, D. T. siehe Rasskin, L. D.
Mitchell, N. B. siehe Vaughn, R.
Mittasch, A. siehe Nissenson, H.
Mörath, E. Bestimmung der Holzfeuchtigkeit 367.
Moers, K. siehe Heyne, G.
Mohler, H. Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung 147 [L].
Mohr, W. und Baur, K. Bestimmung des Säurewertes in Molkereierzeugnissen 315.
Mohr, W. und Eysank, E. Schmelzpunktbestimmung von Butterfett 198.

Molnár, L. siehe Kocsis, E. A.
Moltschanow, W. S. Ermittlung der chemischen Beständigkeit von Glas 318.
Moltschanowa, R. S. siehe Dymow, A. M.
Montalti, M. Polarographische Analyse von Zink 56, 59.
Mosig, A. Pharmakognosie II. Teil 155 [L].
Mowschewitsch, I. L. Kohle-Carborund-Thermoelemente zur Messung von hohen Temperaturen (bis 1800°) 266.
Mudretzowa, K. A. und Alejew, B. S. Über das „Blühen" von Wasser 358.
Müller, Erich. Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6. Aufl. 187 [L].
Müller, Horst und Fricke, R. Über die Titration von Blei mit Palmitat 9 [Or].
Mulder, H. Beziehung der Rhodanzahl von niederländischer Molkereibutter zur Jodzahl 199.
Mulders, E. M. J. siehe Kruisheer, C. I.
Munin, F. p_H-Wert als Mittel zur Betriebskontrolle von frischem Käse 316.
Murray jun., W. M. und Ashley, S. E. Q. Photometrische Bestimmung von Nikkel 124.
Muskat, I. E. Methylierung von Zuckerderivaten in flüssigem Ammoniak 43.

Nagaoka, M. Gerät zur Bestimmung der chemischen Angreifbarkeit des Glases 317.
Nagatkin, I. G. Quecksilber-Toluol-Thermoregulator 267.
Nasini, A. G. und de Cori, P. Titration farbiger Lösungen 139, 146.
Naumann, Käte siehe Gad, G.
Neave, F. K. Phosphataseprobe zur Untersuchung der Milch 283. – Siehe auch Aschaffenburg, R.
Neber, P. W. Verhalten der o-Nitrophenylessigsäure bei der Reduktion 31.
Mac Nevin, W. Füllung von Mikroverbrennungsrohren mit Silberwolle 233.
Nichols, E. L. und Slattery, M. Leuchtvermögen uranhaltiger NaF-Schmelzen 369.
Nicholson, R. I. Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Blausäure 279.
Nielsen, H. Gascalorimeter 267.
Nissenson, H. und Mittasch, A. Bestimmung von Antimon 218.
Nissnewitsch, Je. M. und Rosenblat, M. M. Bakteriologische Analyse von Wasser mittels Membranfiltern 358.
Noddack, Ida. Gewichtsanalytische Bestimmung des Rheniums 330.
Noddack, Ida und Noddack, W. Verhalten von Lösungen des Rheniumtrichlorids zu Ammoniumsulfid 420. – Verhalten der salzsauren Lösung von Kaliumrheniumhexachlorid bei der H_2S-Fällung 422.
Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
Noll, A. und Preiss, K. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Papieren 398.
Noller, C. R. siehe Kinsman, S.
Novák, J. V. A. siehe Kraus, R.
Nusser, E. Messung der Holzfeuchtigkeit 368. – Spitzenelektrometer zur Messung der Holzfeuchtigkeit 368.
Nydahl, F. Untersuchungen über Ammoniummolybdophosphat und die Phosphorsäurebestimmung 342.
Nylén, P. und Wigren, N. Einführung in die Stöchiometrie. 2. Aufl. 231 [L].

Olcott, H. S. und Emeroon, O. H. Isolierung von Vitamin E in Form von Allophanaten 265.
Otto, C. E. siehe Edwards, A. E.
Overman, O. R. siehe Menefee, S. G.
Overman, O. R. und Whitmore, B. F. Bestimmung des Salzgehaltes in Käse 316.

Pacsu, E. Ersatz der Acylalgruppe durch Chlor mittels Einwirkung von TitanIV-chlorid 43.
Paley, Ch. Phosphataseprobe zur Untersuchung der Milch 284.
Palfrey, G. F., Hobert, R. H., Benning, A. F. und Dobratz, I. W. Bestimmung geringer Mengen Kupfer und Mangan in Farbstoffen und anderem organischen Material 45.
Pan, Y.-D. siehe Kolthoff, I. M.
Pantschenko, G. A. siehe Tananaeff, N. A.
Papish, J. und Stilson, C. B. Vorkommen von Gallium in Zinkblenden 377.
Park, B. Bestimmung geringer Arsenmengen in Kupfer 39.
Parker, C. E. siehe Stephenson, C. H.
Pasveer, A. Bestimmung der Härte von Butter 198.
Pavlish, A. E. und Sullivan, J. D. Bestimmung des Restgehalts an Chrom in Stahl 310.
Pavlish, A. E., Sullivan, J. D. und Shea, J. Bestimmung von Blei in kohlenstoffhaltigen Stählen 238.

Peckham, R. H. siehe Spiegel-Adolf, M.
Pelikan, K. A. und v. Mikusch, J. D. Vergleich zweier Methoden zur Bestimmung konjugierter Doppelbindungen 126.
Pfeiffer, H. Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Chrombädern 81 [Or].
Pflier, P. M. Siemens-Holzfeuchtigkeitsmesser 367.
Philippi, K. Anwendung der Mikrobuttersäurezahl nach Großfeld 199.
Phillips, G. M., Ashton, W. M., Simons, G. D. und Thomas, S. B. Abweichungen bei der von Wilson modifizierten Reduktaseprobe der Milch 285.
Physikalischer Verein in Frankfurt a. M. Zusammensetzung der atmosphärischen Luft (Preisausschreiben) 48.
Pickard, H. B. siehe Gucker, F. T.
Piechota, A. Kaliumdichromat-Schwefelsäure-Lösung als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Pingrey, Katherine siehe Meloche, V. W.
Pinkhof, J. Verwendung einer Quecksilberelektrode zur potentiometrischen Titration von Blei mit Natriumsulfid 67.
Planck, R. W. siehe Gucker, F. T.
Platy, H. Beobachtungen bei Anwendung der Capillar-Analyse 174.
Pletenew, S. A. und Arefjewa, T. W. Polarographische Bestimmung von Kupfer und Cadmium in Zinksulfat 55, 59.
Poland, G. L. siehe Brenner, M. W.
Polessitskij, A. Löslichkeitsprodukt von Bleijodat 63.
Pomorski, J. siehe Świetoslawski, W.
Portnow, M. A. siehe Kozlowa, A. A.
Poujol, L. siehe Jaulmes, P.
Prater, A. N. Verschließbares Mikro-Absorptionsröhrchen 80.
Preiss, K. siehe Noll, A.
Primosigh, J. siehe Schramm, G.
Pronenko, N. I. siehe Romaschtschenko, W. A.
Purdie, T. und Irvine, J. C. Methylierung von Disacchariden 44.

Quelet, R. und Ducasse, J. Verhalten von 3-Nitro-4-methoxybenzylalkohol und seinen Derivaten beim Versuch der Reduktion zu den entsprechenden Aminen 31.
Quiggle, D., Tongberg, C. O. und Fry, E. M. Apparat für Gefrierpunktsbestimmungen 310.

Radczewski, O. E. Untersuchung der feinsten Anteile in Tonen und Zementen 366.
Ranta, S. Bestimmung des Alkoholgehaltes in Malzgetränken 153.
Rasskin, L. D., Miroschnitschenko, D. T. und Bondarenko, M. M. Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gußeisen 269.
Ratzlaff, E. Fettbestimmung in Molkereiprodukten nach dem Extraktionsverfahren 199.
Rebentisch, W. siehe Günther, P. L.
Reeve, L. Bestimmung der Einzeloxyde im Stahl 385.
Reichsfremdenverkehrsverband. Analysennormen (Normativbestimmungen für die Untersuchung der natürlichen Heilwässer) 240.
Reindollar, W. F. Prüfverfahren für Chenopodiumöl 363.
Remor, C. Quecksilbermanometer 383.
Reutel, C. Bestimmung des Aluminiums in Zink und Zinklegierungen mit o-Oxychinolin 390.
Rice, E. M. und Roy, B. K. D. Schnellbestimmung des Gehaltes an arseniger Säure in Pariser Grün 201.
Richards, Th. W. und Wells, R. C. Nephelometrische Titration von Ag. und Cl′ gegeneinander 118.
Richter, F. Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin-R. I. Teil 426 [Or].
Rieder, R. Verlauf der Reaktion bei der jodometrischen Einstellung von Thiosulfatlösung mittels Säuren 184.
Ringier, B. H. siehe Karrer, P.
Riott, J. P. siehe Rogers, B. A.
Ritterhoff, Schnellnachweis von Eisen und Kupfer in Dauerbutter 199.
Robinson, P. L. siehe Briscoe, H. V. A.
Rochlin, S. I. siehe Baljassny, S. S.
Rogers, B. A., Wentzel, K. und Riott, J. P. Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes in unlegiertem Siemens-Martin-Stahl 194.
Rogers, L. H. Spektrographische Mikrobestimmung von Kupfer 76.
Roll, F. Beurteilung von Gußstahl nach dem „Keilbruchbild" 194.
Romaschtschenko, W. A., Pronenko, N. I. und Tkatschenko, N. S. Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen 237.

Romer, J. B., Cerna, W. W. und Hannum, H. F. Bestimmung von Natrium in Wasser 357.
Rooney, T. E. Bestimmung der Oxyde im Stahl 464.
Rooney, T. E. und Stapelton, A. G. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse besonders der Oxyde im Stahl 464.
Rosenblat, M. M. siehe Nissnewitsch, Je. M.
Rosenthaler, L. Reaktion auf Yohimbin 159.
Roshdesstwenski, W. S. siehe Medwinskaja, L. Ju.
Ross, W. H., Merz, A. R. und Jacob, K. D. Darstellung von Triammoniumphosphat 343.
Rosstowzewa, Je. Analyse von Hydroperoxyden in den Nebenprodukten der SK.-Fabrikation 287.
Roy, B. K. D. siehe Rice, E. M.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rudnitzki, S. A. Chromometrische Bestimmung von Tanniden des Eichenholzes 397.
Ruggli, P. und Hegedüs, B. Verhalten von o-Nitrobenzil beim Versuch der Reduktion zu dem entsprechenden Amin 31. – Verhalten von o,μ′-Dinitrostilben beim Versuch der Reduktion zu dem entsprechenden Amin 31.
Ruggli, P. und Jensen, P. Baumwolle als Adsorbens in der Chromatographie 104.
Ruggli, P. und Zaeslin, H. Verhalten von o,o′-Dinitrobenzil beim Versuch der Reduktion zu dem entsprechenden Amin 31.
Rutzler, J. E. siehe Bancroft, W. D.
Ruyssen, R. und Boone-van den Haute, J. Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Bariumsulfat 403.
Ruziczka, W. Beitrag zur jodometrischen Bestimmung organischer Säuren und Hydrolysate 94 [Or]. – Unterscheidung von Lackemaillen auf Grund der jodometrischen Säurezahl 96. – Jodometrische Bestimmung organischer Säuren im Harn 96.

Sah, P. P. T. siehe Hoo, V.
Salkind, Ju. S. und Bulawski, A. G. Untersuchung von Terpenen und Terpentinöl. Nachweis von l-β-Pinen in Terpentin 363.
Salomon, H. siehe Karrer, P.
Sammet, R. siehe Fricke, R.
Sandelin, A. E. Refraktometrische Fettbestimmung in Molkereierzeugnissen 198.
Šandera, K. Konduktometrische Bestimmung des Salzgehaltes in Mineralwässern 358.
Sanders, M. C. siehe Gray, N.
Sannié, Ch. Chromatographische Trennungsmethode unter Anwendung von Überdruck 101.
Saporoshetz, I. D. Beurteilung der Beständigkeit von Zementen gegenüber Süßwasser 364. – Schnellbestimmung der Aktivität saurer hydraulischer Zuschlagsstoffe 365.
Sauer, H. Sedimentograph 382. – Siehe auch Gründer, W.
Schaaf, E. Anwendung der Schneider-Destillation zur Bestimmung kleiner Arsenmengen 298 [Or].
Schachow, A. S. Polarographische Analyse von Zink 56, 59.
Schaefer, C., Bergmann, L. und Kliefoth, W. Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. 2. Aufl. 188 [L].
Schaikind, S. P. Polarographische Analyse von Zink 56, 59.
Schardin, H. Untersuchung von Flachglas 320.
Schepp, R. siehe Steinschneider, M.
Schkotowa, S. N. Schnellbestimmung von Silicium und Phosphor in Gußeisen 235. – Bestimmung von Zinn in Ferromolybdän 238. – Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl 386.
Schleicher, A. Quantitative Bestimmung von Blei, Nickel, Kobalt, Zinn und Antimon durch innere Elektrolyse 412 [Or].
Schloemer, A. Ermittlung von aus Molkeneiweiß hergestelltem Käse und Quarg 316.
Schlossberg, E. M. siehe Baljassny, S. S.
Schmid, E. und Valouch, M. A. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in Zink 54, 59.
Schmidt, Albrecht. Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. 2. Aufl., mitbearbeitet von K. Fischbeck 359 [L].
Schmidt, Erich und Graumann, E. Analyse von Zellstoff 398.
Schmidt, Gerhard. Bestimmung der Säurebeständigkeit von Emails 318.
Schmidt, O. Bestimmung kleinster Kohlenoxydmengen im Blut 208.
Schneider, F. siehe Foulke, D. G.

Schneider, F. und Foulke, D. G. Mikrotechnik der organischen qualitativen Analyse 350.
Schneider, G. siehe Gluud, W.
Schodder, Hella siehe Brockmann, H.
Schoenauer, W. siehe Erlenmeyer, H.
Schoorl, N. Maßanalytische Bestimmung von Zucker 398.
Schormüller, J. Ultraviolettspektren von Hefe- und Fleischextrakten 47.
Schottky, H. und Hiltenkamp, H. Bestimmung von Stickstoff im Stahl 390.
Schportenko, P. I. Schnellbestimmung von Titan in Ferrotitan 237.
Schportenko, P. I. und Garan, W. F. Bestimmung von Kupfer in Stahl 150.
Schramm, G. und Primosigh, J. Chromatographische Mikrotrennung neutraler Aminosäuren 104.
Schrecker, A. siehe Kubiczek, G.
Schröder, W. siehe Fricke, R.
Schulek, E. und Floderer, I. Ferrocolorimetrische Bestimmung der Tocopherole und Tocopherochinone 254, 265.
Schulek, E. und Rózsa, P. Beiträge zur Bestimmung des α-Tocopherols, des 2, 3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′, 7′, 11′, 15′-tetramethyl-hexadecyl]-p-benzochinons („Tocopherochinons“) und des Acetyl-α-tocopherols, insbesondere des letzteren in öliger Lösung 253 [Or]. – Nachweis und Bestimmung arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwässern 354.
Schwab, G.-M. Chromatographische Bestimmung der Kationen 105.
Schwab, G.-M. und Dattler, Gretl. Chromatographische Säuretrennung 109. – Quantitative Zusammenhänge der anorganischen Chromatographie 110.
Schwab, G.-M. und Ghosh, A. N. Kationentrennung mit Hilfe der chromatographischen Analyse 111. – Mikroanalytische Anwendbarkeit der anorganischen Chromatographie 112.
Schwab, G.-M. und Jockers, K. Chromatographische Bestimmung der Kationen 105.
Schwarz, G. und Fischer, O. Nachweis von Eisen und Kupfer in Butter 316.
Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. 101 [L].
Schweigart, H. A. und Heucke, R. Bestimmung der Ranzidität in nahrungsgebundenen Fetten 47.
Scott, A. F. und Hurley jun., F. H. Nephelometrische Endpunktsbestimmung bei Titrationen 117.
Scott, A. F. und Johnson, C. R. Nephelometrische Titration von Ag^+ und Cl^- gegeneinander 118.
Scott, Frank W. Titrimetrische Bestimmung von Zinn in Stahl 238.
Scott, R. O. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsalicylat 239.
Scott Bishop, Katharine siehe Evans H. M.
Scudi, J. V. Mikroskopischer Nachweis für Sulfanilamid 280.
Seith, W. und vor dem Esche, W. Polarographische Bestimmung von Blei-, Cadmium-, Thallium- und Zinnspuren in reinem Zink 55, 59.
Sekino, M. Siliciumbestimmung in Ferrowolfram 236.
Semerano, G. Polarographische Analyse von Zink und anderen Metallen 56, 59.
Shea, J. siehe Pavlish, A. E.
Shuttleworth, S. G. siehe Atkin, W. R.
Siewert, G. und Jungnickel, H. Chromatographische Analyse 109.
Šimáně, J. Bestimmung der Raumbeständigkeit von Zementen 364.
Simarew, W. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kondensmilch 282.
Simons, G. D. siehe Phillips, G. M.
Simons, J. H. Gläserne Dampfdichtewaage 463.
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. 3. Aufl. 188 [L].
Sirks, H. A. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Milch und Butter 285.
Sjöström, G. Phosphorbestimmung im Milchfett 285.
Skelton, F. M. und Bryant, L. R. Dichlorfluorescein als Indikator bei der Bestimmung des Salzgehaltes von Butter 198.
Škramovský, S. Salicylsäure als Standardsubstanz in der Acidimetrie 184.
Slattery, M. siehe Nichols, E. L.
Sloman, H. A. Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff im Stahl 385.
van Slyke, D. D. Bestimmung der aliphatischen Aminogruppen 246.
Smith, E. F. Elektrolytische Fällung des Nickels 414.
Smith, J. A. B. Schnellbestimmung des Peroxydwertes des Fettes aus Milchpulver 286.
Smith, O. M. Untersuchung von Wasser auf Fluoride 356.
Soos, Ilona siehe Szabó, Z.

Souci, S. W. unter Mitwirkung von F. Fischler und H. Thies. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. I. und II. Teil, 3. Aufl. 340 [L].
Spálenka, M. Eine direkte polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung in cyankalischen Lösungen 49 [Or]. – Polarographische Bleititration 49, 59.
Speight, G. E. siehe Swinden, T.
Sperl, R. Colorimetrische Bestimmung von Molybdän 315.
Spiegel-Adolf, M. und Peckham, R. H. Photoelektrisches Mikrodensitometer 231.
Standen, G. W. und Kovach, L. Reinigung von Graphitelektroden 77.
Stapelton, A. G. siehe Rooney, T. E.
Starkey, T. V. Spektrometer mit Flüssigkeitsprisma von veränderlichem Winkel 461.
Startschewskaja, A. D. siehe Baljassny, S. S.
Staudinger, H. Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose 397.
Steinberg, R. A. Reinigung von Reagenzien 77.
Steiner, L. A. Viscosität von Anilin zwischen 20 und 100° 279.
Steinke, E. G. Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum 230 [L].
Steinschneider, M., Schepp, R. und Wultsch, F. Kontrolle der Zellstoffveredelung 397.
Stephenson, C. H. und Parker, C. E. Reaktion auf Yohimbin 159.
Stevenson, W. W. siehe Swinden, T.
Stilson, C. B. siehe Papish, J.
Stoddart, E. M. siehe Briscoe, H. V. A.
Strain, H. H. Kombination der chromatographischen und der elektrophoretischen Analyse 104.
Strebinger, R. Ein Brenner für mikrochemisches Arbeiten 133 [Or]. – Praktikum der qualitativen chemischen Analyse einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. 186 [L]. – Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. II. Teil. 2. Aufl. 186 [L].
Strohecker, R. siehe Diemair, W.
Stumper, R. und Mettelock, P. Stickstoffbestimmung im Stahl 388.
Sullivan, J. D. siehe Pavlish, A. E.
Sutherland, A. J. siehe McFarlane, W. D.
Świetoslawski, W. und Pomorski, J. Vorrichtung zur Registrierung entwickelter Wärme 307.
Swinden, T., Stevenson, W. W. und Speight, G. E. Bestimmung der Einzeloxyde im Stahl 385.
Szabó, Z. Beiträge zur Gasanalyse. I. Gasanalyse durch Druckmessung 219 [Or].
Szabó, Z. und Soos, Ilona. Beiträge zur Gasanalyse. II. Bestimmung des Acetylens 221 [Or]. – III. Bestimmung von Äthylen 246 [Or].
Szinger, E. Sedimentometer 383.
Szinger, E. und Weil, L. Sedimentometer 383.

Takô, H. Polarimeter 462.
Tananaeff, N. A. und Pantschenko, G. A. Farbreaktion des TitanIV-oxyds mit Chromotropsäure 270.
Tananajew, Iw. und Georgobiani, M. Ja. Titration von Blei 12.
Tananajew, N. A. und Kobsarenko, W. S. Titration von Blei 12.
Tasman, A. Nachweis von Senfgas in Trinkwasser und Milch 316.
Tauber, F. A. siehe Treadwell, W. D.
Taylor-Austin, E. Bestimmung und Trennung der nichtmetallischen Einschlüsse in Roh- und Gußeisen 463.
Teisinger, J. Polarographische Bestimmung von Blei im Blut 49, 59.
Tengco, R. p_H-Messungen in natürlichen Wässern 357.
Terui, Y. Polarographische Analyse von Zink 56, 59.
Thanheiser, G. und Dickens, P. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen 150.
Thies, H. siehe Souci, S. W.
Thomas, B. F. siehe Davies, J.
Thomas, S. B. siehe Davies, J.; Phillips, G. M.; Williams, A. M.
Tkatschenko, N. S. siehe Romaschtschenko, W. A.
Todoroff, T. Fällung von Blei durch innere Elektrolyse 413.
Tønnesen, M. siehe Fischer-Jørgensen, P.
Tongberg, C. O. siehe Quiggle, D.
Traube, W. und Justh, R. Chlorsulfonsäure als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Travers, A. und Lu, M.-N. Titration von Blei 12.
Treadwell, W. D. Maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat 343.
Treadwell, W. D. und Tauber, F. A. 20%ige saure QuecksilberII-nitratlö-

sung als Absorptionsmittel für Äthylen 247.
Trinks, W. Elektrisches Heizelement 267
Trommsdorf, R. Nachweis eiterhaltiger Milch 283.
Tschmutow, K. W. und Frolow, W. S. Apparat zur Messung der Sorption 383.
Tulus, M. R. siehe Hahn, G.

Udowenko, N. W. Bestimmung von Silicaten und Siliciden im Stahl 236.
Ussatenko, Ju. I. Chrombestimmung in Chromit und Ferrochrom 310. – Siehe auch Ljalikow, Ju. S.
Ussatenko, Ju. I. und Ljalikow, Ju. S. Bestimmung des Kupfers in Stahl 150.

Valley, G. E. Atomgewicht des Molybdäns 149.
Valouch, M. A. siehe Schmid, E.
Vaughn, R., Mitchell, N. B. und Levine, M. Bestimmung von Bakterien der Coliaerogenes-Gruppe in Wasser 358.
Venturello, G. und Agliardi, N. Anorganisch-chromatographische Trennungsmöglichkeiten 113. – Chromatographische Trennung von $Mg^{\cdot\cdot}$-$Be^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-$Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-$Be^{\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-$Mg^{\cdot\cdot}$-$Be^{\cdot\cdot}$ 113.
Verain, M. und Franquin, J. Bestimmung der Aggressivität eines weichen Wassers 356.
Vilensky, M. D. Chemische Analyse von Glas 317.
Vinet, A. siehe Meunier, P.
Volmar, Y. und Widder, E. Lumineszenztitrationen unter Verwendung von Umbelliferon als Indikator 139, 147.
Volmer, W. und Fröhlich, F. Die Bestimmung geringer Sulfatmengen durch Trübungsmessung 401 [Or].
Vořišková, M. Untersuchung der Halbstufenpotentiale verschiedener Ionen in ammoniakalischer Lösung 55, 59.

Wada, I. und Ishii, R. Bestimmung des Stickstoffs in Roheisen 390.
Wagner, E. C. und Meyer, J. F. Schmelzpunktbestimmungsapparat 309
Wagner, K. Bestimmung kleinster Konzentrationen an Kohlenoxyd-Hämoglobin 208.
Waldschmidt-Leitz, E. Chromatographische Analyse von Peptidgemischen 104.
Wanag, G. Nachweis aromatischer Nitroverbindungen mit Bindon 21 [Or]. – Darstellung von 3-Nitro-phthalsäure-isobutylimid 32.
Wasicky, R. und Frehden, O. Untersuchung von Heilmitteln mit Hilfe der Tüpfelanalyse 203.
Webb, D. A. Mikrobestimmung von Sulfaten in Seewasser und in Körperflüssigkeiten mariner Tiere 354.
Weber, G. Registrierphotometer mit Photoelement 459.
Weibke, F. siehe Geilmann, W.
Weil, L. siehe Szinger, E.
Weinberg, G. J. Colorimetrische Schnellbestimmung des gebundenen Stickstoffs im Stahl 387.
Wells, R. C. siehe Richards, Th. W.
Wentzel, K. siehe Rogers, B. A.
Wesly, W. Bestimmung der Härte des Wassers 46.
Weygand, C. Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff 148 [L].
Whitmore, B. F. siehe Overman, O. R.
Wiberg, E. siehe Holleman, A. F.
Widder, E. siehe Volmar, Y.
Wiechmann, Fr. siehe Geilmann, W.
Wiester, H. J. Bestimmung von Stickstoff im Stahl 390.
Wigren, N. siehe Nylén, P.
Willems, F. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen 150. – Apparat für die Heißextraktionsverfahren 386.
Williams, A. M., Davies, May und Thomas, S. B. Methylenblauprobe zur Untersuchung der Milch 284.
Wilson, J. N. Mathematische Erfassung der Absorptionsvorgänge auf der chromatographischen Säule 116.
Wilson, St. H. Analyse von Gasen heißer Quellen 356.
Winchell, H. Mikropyknometer zur Bestimmung der Dichte schwerer fester Körper 231.
Windmaisser, F. siehe Halla, F.
Winterstein, A. siehe Kuhn, R.
Witte, M. Reflexionsmethode zur Untersuchung von Mehlen 382.
Woano, W. G. siehe Kurtz, L. Ju.
Wollmann, E. Ergiebigkeit und Schüttung von Heilwassergewinnungsstellen 240.
Wolotowski, D. Beschleunigung der Wasserbestimmung in Butter 189.
Wrangell, L. siehe Koch, J. R.
Wrigge, Fr. W. siehe Geilmann, W.
Wright, M. D. und Drummond, J. C. Über die Frage des Vorhandenseins eines Rodexsystems α-Tocopherol-Tocopherochinon im Organismus 255.

Wüst, F. und Duhr, J. Stickstoffbestimmung im Stahl 388.
Wultsch, F. siehe Steinschneider, M.

Zádor, Gy. siehe Kocsis, E. A.
Zaeslin, H. siehe Ruggli, P.
Zappert, R. siehe Feigl, F.
Zechmeister, L. und v. Cholnoky, L. Verhalten der chromatographischen Schichten in engen Röhren 112.
Zemplén, G. und Kunz, A. Verseifung von acylierten Zuckern 43.
Zillmer, K. Gerät zur Messung der Zähigkeit zäher Öle 362.
Zimmermann, W. Eine exakte maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in sulfidischen Erzen und deren Abbränden 209 [Or]. – Mikrobestimmung von Schwefel in sulfidischen Erzen und Abbränden 210.
Zoff, A. siehe Bielenberg, W.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit (L) bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abbrände, maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels 209.
Absorptionsspektren, Zusammenhang mit der Konstitution organischer Verbindungen 351.
Absportionsspektrum der chemischen Bindung (H. Mohler) 147 [L].
Aceton, Nachweis mit Guajakoldialdehyd 136.
Acetyl-α-tocopherol, Bestimmung, ferrocolorimetrische 253, 256; cerimetrische 259.
Acetylen, Bestimmung durch Druckmessung 225.
Äthylen, Bestimmung durch Druckmessung 246.
Äthylendibromid, Bestimmung 128.
Aggressivität, Bestimmung von weichem Wasser 356.
Aktivität, Schnellbestimmung von sauren hydraulischen Zuschlagstoffen 365.
Aldehyde, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351, 353.
Aldohexosen, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.
Aldopentosen, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.
Aliphatische Verbindungen, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351.
Alizarincyaningrün F (D und G Green Nr. 5), Bestimmung von 1,4-Dioxyanthrachinon 201.
Alkoholgehalt, Bestimmung in Malzgetränken 153.
Alkoxyl, Bestimmung 126.
Allgemeine und anorganische Chemie (G. Schwarzenbach) 101 [L].
Aluminium, Bestimmung, in Zink und Zinklegierungen mit o-Oxychinolin 390; spektralanalytische kleiner Mengen in Stahl und Eisen 395; photometrische mit Eriochromcyanin-R 426; Mikrobestimmung im Stahl 121, 123.
Aluminium-Ion, chromatographische Trennung, von Magensium-Ion 113; von Beryllium-Ion 113; von Magensium- und Beryllium-Ion 113.
Aluminiumlegierungen, colorimetrische Schnellbestimmung von Eisen 391. – Bleihaltige, Bestimmung von Mangan, Magnesium und Blei 393.
Aluminiumoxyd, Präparate für die chromatographische Analyse 103.
Ameisensäure, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 206. – Bestimmung neben anderen Gärungssäuren in Gärungsmaterialien 289.
Amidoisatin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Amine, primäre aromatische, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
3-Aminoalizarin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
p-Amino-azobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 28.

p-Aminodiphenyl, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Aminonitrodiphenylamin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
α-Aminosäuren, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 204.
Ammoniak (Restammoniak), Nachweis in Wasser in Gegenwart von Chloramin 356.
Ammoniummolybdophosphat, Untersuchung 342.
Ammoniumsulfidgruppe, chromatographische Trennung 111.
Analyse, indirekte, Einheitsverfahren 243.
Analytische Chemie, Praktikum (S. W. Souci) 340 [L].
Angreifbarkeit, chemische, Bestimmung von Glas 317.
Anilin, Viscosität zwischen 20° und 100° 279.
Aniline, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Anionen, anorganische, chromatographische Trennung 109.
Anorganische und allgemeine Chemie (G. Schwarzenbach) 101 [L].
Anorganische Anionen, chromatographische Trennung 109.
Anorganische Chemie, Lehrbuch (A. F. Holleman) 336 [L].
Anorganische Chromatographie, Trennungsmöglichkeiten 113. – Mikroanalytische Anwendbarkeit 112.
Anorganische Kationen, chromatographische Trennung 105.
Anorganische Verbindungen, Mikrobestimmung von Quecksilber 272.
Anthocyane, Nachweis in Blättern 399.
Anthocyanidine, Nachweis in Blättern 399.
Anthranilsäure, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Antimon, Bestimmung, durch innere Elektrolyse 412; titrimetrische 218.
Antimon^{III}-Ion, chromatographische Trennung, von Arsen 106; von Wismut 106.
Antimonyl-Ion, chromatographische Trennung von Silber-Ion 114.
Arabinose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Aromatische Amine, primäre, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in White-spirit 363.
Aromatische Nitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21.
Aromatische Verbindungen, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351, 352.
Arsen, Bestimmung, geringer Mengen in Kupfer 39; kleiner Mengen mit Hilfe der Schneider-Destillation 298.
Arsenhaltige Kampfstoffe, Nachweis und Bestimmung im Trinkwasser 354.
Arsenige Säure, Schnellbestimmung des Gehaltes in Pariser Grün 201.
Arsen^{III}-Ion, chromatographische Trennung, von $Sb^{'''}$ 106; von $Ag^{'}$ 114; von $Au^{'''}$ 114; von $Be^{''}$ 114; von $Co^{''}$ 114; von $Cr^{''}$ 114; von $Fe^{'''}$ 114; von $Hg^{''}$ 114; von $Mg^{''}$ 114; von $Mn^{''}$ 114; von $Ni^{''}$ 114; von $Ru^{''}$ 114; von $Sn^{''}$ 114; von $Tl^{'}$ 114; von $UO_2^{''}$ 114; von $V^{'''}$ 114; von $Zn^{''}$ 114; von $Mo^{:::}$ 115.
Arsenspuren, Nachweis und Bedeutung in metallischem Platin 39, 191.
Arzneistoffe, Auffindung (Autenrieth-Bauer) 207 [L].
Ascorbinsäure, Bestimmung, titrimetrische mit 2,6-Dichlorphenolindophenol 154; in Fruchtsäften 153; kinetisch-colorimetrische in Milch 155; titrimetrische mit 2,6-Dichlorphenolindophenol in Beeren und Obst mit starker Eigenfarbe 155; in tanninhaltigen Vegetabilien 155; Titration in Pflanzen 154.
Atomgewichte für 1940/1941 148.
Azoverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Azoxyverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 28.

Beeren, titrimetrische Bestimmung von Ascorbinsäure 155.
Benzidin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Benzol, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351, 352.
Benzol-azonaphthylamin, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Benzol-azoresorcin, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Benzol-azotoluol, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Beryllium-Ion, chromatographische Trennung, von Magnesium-Ion 113; von Aluminium-Ion 113; von Aluminium- und Magnesium-Ion 113; von Silber-Ion 114; von Arsen^{III}-Ion 114; von Gold^{III}-Ion 114.
Beständigkeit, chemische, Bestimmung von Glas 318.
Bier, Bestimmung von Colibakterien 152.
Bierdestillat-Alkoholometer 153.
Bindon, Anwendung zum Nachweis aromatischer Nitroverbindungen 21.

Bismarckbraun, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Blätter, qualitative Analyse der Pigmente 399.
Blattpigmente, qualitative Analyse 399.
Blausäure, colorimetrische Bestimmung geringer Mengen 279.
Blei, Bestimmung, durch innere Elektrolyse 412; als Bleichromat und Einfluß der adsorptiven Eigenschaften des Bleichromats 129; in bleihaltigen Aluminiumlegierungen 393; gravimetrische Bestimmung, in kohlenstoffhaltigen Stählen 238; in kohlenstoffhaltigen und legierten Stählen 238; volumetrische Bestimmung, mit Palmitat 9; mit Kaliumchromat 13; konduktometrische Titration mit Jodat 63; potentiometrische Titration mit Jodat 67; direkte polarographische Bestimmung in cyankalischen Lösungen 49; polarographische Bestimmung in Weißmetallen 49; in einem Zink und in kupferhaltigen Zinklegierungen 54; polarographische Schnellbestimmung in Firnissen und Lacken 300.
Bleibronzen, direkte polarographische Bestimmung von Blei 49.
Bleichromat, adsorptive Eigenschaften und ihre Auswirkung auf die Bestimmung des Bleis als Bleichromat 129.
Bleidioxyd, Beanspruchung in der Mikro-Elementaranalyse 40.
Blei-Ion, chromatographische Trennung von GoldIII-Ion 114; von Uranyl-Ion 107; von KupferII-Ion 107; Lumineszenz-Titration 452.
Bleinitratlösung, Anwendung als Maßflüssigkeit bei Lumineszenz-Titrationen 456.
Bleitetraäthyl, Nachweis 60.
Blut, Bestimmung, kleinster Mengen Kohlenoxyd durch direkte Verbrennung der evakuierten Blutgase 208; kleinster Mengen Kohlenoxyd-Hämoglobin 208; polarographische Bestimmung von Blei 49.
Brenner für mikrochemisches Arbeiten 133.
Brom, mikro-krystalloskopischer Nachweis in Chloroformlösungen 156.
α-Brombuttersäure-nitranilid, Nachweis mit Bindon 21, 25.
Brom-dinitrobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 26.
Bromid-Ion, Lumineszenz-Titration, mit Silbernitrat 143; neben Jodiden 179.
p-Bromnitrobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 24.
α-Brompropionsäure-nitranilid, Nachweis mit Bindon 21, 25.
Brunnenwasser, Nachweis von Terbolan 354.
Butter, colorimetrischer Nachweis von Kupfer 316; Schnellnachweis von Eisen und Kupfer 199. – Bestimmung, von Stickstoff nach Kjeldahl 285; des Salzgehaltes 198; von Eisen und Kupfer 316. – Analyse auf Feuchtigkeit 198. – Härtefrage 198.
Butterfälschungen, Feststellung und Bestimmung 199.
Butterfett, Bestimmung in Trockenmilch 285; Schmelzpunktsbestimmung 198.
Butterschmalz, Qualitätsbeurteilung 197.

Cadmium, direkte polarographische Bestimmung in cyankalischen Lösungen 49; polarographische Bestimmung in Zinksulfat 55.
Cadmium-Ion, chromatographische Trennung, von Zink-Ion 107; von ThalliumI-Ion 107; von Wismut-Ion 107; von GoldIII-Ion 114.
Calcium-Ion, chromatographische Trennung von GoldIII-Ion 115.
Calorimeter. Diphenyläther-Calorimeter 307. – Automatisches Calorimeter von dauernder Wirksamkeit 308. – Calorimeter für tiefe Temperaturen 308.
Capillaranalyse 172, 334.
Carbonatgesteine, Schnellbestimmung von Magnesiumoxyd 366.
Carotine, Nachweis in Blättern 399, 400.
Casein, maßanalytische Bestimmung in Kuhmilch 282.
Chemie, deutsche, als Lehre vom Stoff (C. Weygand) 148 [L].
Chemische Bindung, Absorptionsspektrum (H. Mohler) 147 [L].
Chenopodiumöl, Prüfverfahren 363.
Chinaldin, Bestimmung in Kohlenteerfarbstoffen 201.
Chinolingelb, Bestimmung von Chinaldin 201.
Chlor, colorimetrische Bestimmung in Wasser 355; Bestimmung neben Chloramin in Wasser nach einer Differenzmethode 356.
Chloramin, Bestimmung in Wasser neben freiem Chlor nach einer Differenzmethode 356.
Chlorate, Nachweis in Milch mit Hilfe der Indigocarminreaktion 282.
Chlor-Dimitrobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 26.
Chlorid, Bestimmung in Kupferlaugen 395; Titration mit Silber unter nephe-

Jometrischer Endpunktsbestimmung 117; Luminescenztitration, mit Silbernitrat 142; neben Jodiden 178; neben Rhodaniden 180.
Chlor-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Chlornitrobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 24.
2-Chlor-5-nitropyridin, Nachweis mit Bindon 21, 26.
2-Chlor-4-nitrotoluol, Nachweis mit Bindon 21, 24.
Chloroform, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 204.
Chloroformlösungen, mikro-krystalloskopischer Nachweis von Brom 156.
Chlorophyll, Nachweis in Blättern 399, 400. – Bestimmung in Meerwasserschöpfproben 359.
Chrom, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Maßanalytische Bestimmung, des Restgehaltes in Stahl 310; in Chromit und Ferrochrom 310; in Ferrochrom 311; in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein 311; photocolorimetrische Bestimmung im Stahl 119; Mikrobestimmung im Stahl 121, 123.
Chromat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Chromatographie, Trennung von Oxybenzolen 195. – Anorganische, Trennungsmöglichkeiten 113. – Mikroanalytische Anwendbarkeit 112.
Chromatographische Analyse, Technik 101. – Analyse, von Peptidgemischen 104; von Mutterkornpräparaten 104. – Trennung, anorganischer Kationen 105, 110, 111; anorganischer Anionen 109; schnelle mikrochromatographische Trennungsmethode mit Hilfe von Filtrierpapier 102. – Zweidimensionale Chromatographie für pharmazeutische Zwecke 103. – Aluminiumoxydpräparate von definierter abgestufter Aktivität 103. – Kombination der chromatographischen und der elektrophoretischen Arbeitsweise für organische Zwecke 104. – Quantitative Zusammenhänge der anorganischen Chromatographie 110. – Organische Verbindungen als Adsorbentien für die Metalltrennung 115. – Eignung der Violursäure 116. – Anwendung von imprägniertem Papier 116.
Chrombäder, colorimetrische Bestimmung von Eisen mit Sulfosalicylsäure 81.
Chromeisenstein, maßanalytische Bestimmung von Chrom 311.
ChromII-Ion, chromatographische Trennung, von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114; von Silber-Ion 115.
ChromIII-Ion, chromatographische Trennung, von Wismut-Ion 106; von Uranyl-Ion 106.
Chromit, maßanalytische Bestimmung von Chrom 310.
Chromstahl, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272.
Chrysoidin, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Cocain, mikrochemische Unterscheidung von Novocain und Stovain 158.
Coli-Aerogenes-Gruppe, Nachweis in Wasser mit Hilfe der Voges-Proskauer-Reaktion und der Methylrotreaktion 358.
Colibakterien, Bestimmung im Bier 152.
Colorimeter mit spektraler Zerlegung 461.
Colorimetrie, photoelektrische, Bestimmung von Vitamin A 154.
Cyankalische Lösungen, direkte polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium 49.

Dauerbutter, Schnellnachweis von Eisen und Kupfer 199.
Dextrin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
4,5-Diamino-2-chlortoluol, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Dianilschwarz R, Nachweis mit Bindon 21, 28.
o-Dianisidin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Diastatische Kraft, elektrometrische Bestimmung von Malz 153.
Dichlordiäthylsulfid, Nachweis in Trinkwasser und Milch 316.
2,6-Dichlorphenolindophenol, Einstellen gegen Ascorbinsäure 127; mit EisenII-Verbindungen 127.
Dichromat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Dichte schwerer fester Körper, Mikropyknometer zur Bestimmung 231.
p-Dimethylaminoazobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Dinitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 26.
1,4-Dioxy-anthrachinon, Bestimmung in Alizarincyaningrün F (D und G Green Nr. 5) 201.
Diphenyläther-Calorimeter 307.
Disaccharide, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.

Doppelbindungen, konjugierte, Bestimmung 126.
Düngemittel, titrimetrische Bestimmung von Phosphat 408.

Egalisierfähigkeit, Bestimmung von Küpenfarbstoffen 201.
Eichenextrakte, Schnellbestimmung von Wasser 361.
Eichenholz, chromometrische Bestimmung der Tannide 397.
Einheitsverfahren der indirekten Analyse in der Praxis 243.
Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung und Trennung in Eisen und Stahl 463.
Eisen, Schnellnachweis in Dauerbutter 199; Bestimmung in Butter 316. – Bestimmung, colorimetrische, mit Natriumsalicylat 239; des Kohlendioxyds bei der Kohlenstoffbestimmung 194; von Kohlenstoff 150; spektralanalytische niedriger Aluminiumgehalte 395; colorimetrische mit Sulfosalicylsäure in Chrombädern 81; Schnellbestimmung von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium 340; colorimetrische Schnellbestimmung in Aluminiumlegierungen 391; Mikrobestimmung im Stahl 121, 122. – Bestimmung und Trennung nichtmetallischer Einschlüsse 463. – Abtrennung durch Ausäthern 125. – Mikroanalytische Untersuchung 120. – Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Manganbestimmung 97.
EisenII-cyanid-Ion, Luminescenz-Titration mit Silbernitrat 145. – Chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
EisenIII-cyanid-Ion, gravimetrische Bestimmung neben EisenII-cyanid-Ion 61. – Chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Eisenerze, gravimetrische Bestimmung von Kieselsäure 237.
EisenIII-Ion, chromatographische Trennung, von Wismut-Ion 106; von Uranyl-Ion 106; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114; von Silber-Ion 115.
Eiter, Feststellung in Milch 283.
Elektrochemie, organische (Fr. Fichter) 195 [L].
Elektrolyse, mikroelektrolytische Bestimmung von Kupfer in Gegenwart anderer Metalle mit kontrolliertem Potential 77. – Innere, Bestimmung, geringer Kobaltmengen neben viel Zink 239; von Blei, Nickel Kobalt, Zinn und Antimon 412.
Elektrometrische Maßanalyse (Erich Müller) 187 [L].
Elektronenröhrenvoltmeter für Gleichstrom 149.
Elektrophoretische Analyse, Kombination mit der chromatographischen Arbeitsmethode für organisch-analytische und -präparative Zwecke 104.
Elementaranalyse, Mikronachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogenen 348.
Email, Bestimmung der Säurebeständigkeit 318.
Enoltitration 127.
Erden, seltene, polarographische Bestimmung von Ytterbium 1. – Neue Anwendungsgebiete (Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung) 203.
Erze, sulfidische, maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels 209.
Essigsäure, Nachweis mit Guajakoldialdehyd 136.
Essigsäure-o-nitrophenylester, Nachweis mit Bindon 21, 25.

Farbenchemie (H. E. Fierz-David und L. Blangey) 200 [L].
Farbstoffe, Bestimmung geringer Mengen Kupfer und Mangan 45.
Ferrochrom, maßanalytische Bestimmung von Chrom 310; von Chrom und Silicium 311.
Ferrolegierungen, Bestimmung von Kohlenstoff 150, 192. – Photometrische Bestimmung und Trennung von Niob, Tantal und Titan 269.
Ferromolybdän, gravimetrische Bestimmung von Zinn 238.
Ferrosilicium, Schnellbestimmung von Silicium 235.
Ferrotitan, gravimetrische Schnellbestimmung von Titan 237.
Ferrowolfram, gewichtsanalytische Bestimmung von Silicium 236.
Ergiebigkeit einer Quelle, Definition 240.
Feste Körper, schwere, Mikropyknometer zur Bestimmung der Dichte 231.
Fett, Bestimmung, flüchtiger Stoffe durch Oxydation mit Hypochloritlösung 48; refraktometrische in Molkereiprodukten 198. – Aus Milchpulver, Schnellbestimmung des Peroxydwertes 286. – Nahrungsgebundene, Bestimmung der Ranzidität 47.
Feuchtigkeit, Bestimmung in Butter 198.
Feuchtigkeitsgehalt, Bestimmung in Kondensmilch 282.

Feuerfestes Material, Bestimmung von Kali und Natron 287.
Firnisse, polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan 300.
Fixierbäder, gebrauchte, Bestimmung des Silbers 38.
Flachglas, Untersuchung 320.
Flavone, Nachweis in Blättern 399.
Fleischextrakte, Ultraviolettspektren 47.
Flüchtige Stoffe, Bestimmung in Fetten durch Oxydation mit Hypochloritlösung 48.
Fluor, Bestimmung in konservierten Hölzern 396.
Fluoride, Nachweis in Wasser 356.
Fluor-Ion, chromatographische Trennung von andern anorganischen Anionen 109.
Flußwasser, Bestimmung der Jodzahl 354.
Fruchtsäfte, Bestimmung von Ascorbinsäure 153.

Gärfutter, Bestimmung der Gärungssäuren einschließlich Ameisensäure 289.
Gärungssäuren, Bestimmung in Gärungsmaterialien 289.
Galenische Pharmazie (W. Brandrup) 203 [L].
Gallium, Bestimmung neben Aluminium mit Dibromoxychinolin 373.
Gallium-Ion, chromatographische Trennung von Silber-Ion 115.
Gasanalyse durch Druckmessung 219. – Bestimmung, von Acetylen 221; von Äthylen durch Druckmessung 246.
Gascalorimeter für Heizwertbestimmung 267.
Gase heißer Quellen, Zusammensetzung 356.
Gefrierpunkt, Apparat zur Bestimmung 310.
Gelbkreuz siehe unter Dichlordiäthylsulfid.
Gerbereichemisches Taschenbuch (A. Küntzel) 359 [L].
Gerbextrakte, Schnellbestimmung von Wasser 361.
Gesamtschwefel, maßanalytische Schnellbestimmung in sulfidischen Erzen und deren Abbränden 209.
Gesamtstickstoff, Halbmikro-Kjeldahl-Bestimmung in Milch 282.
Gifte, Auffindung (Autenrieth-Bauer) 207 [L].
Glas, chemische Analyse 317. – Bestimmung, der chemischen Angreifbarkeit 317; in Glaschargen 317; der chemischen Beständigkeit 318. – Lumineszenzanalytischer Nachweis von Inhomogenitäten 320. – Untersuchung von Flachglas 320.
Glaschargen, Bestimmung von Sand und Glas 317.
Gleichstrom-Elektronenröhrenvoltmeter 149.
Glucose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207. – Trennung von anderen Zuckern 42, 43.
Glycerin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
GoldIII-Ion, chromatographische Trennung, von $As^{'''}$ 114; von $Be^{''}$ 114; von $Cd^{''}$ 114; von $Co^{''}$ 114; von $Cr^{''}$ 114; von $Cu^{''}$ 114; von $Fe^{'''}$ 114; von $Hg^{''}$ 114; von $Mg^{''}$ 114; von $Ni^{''}$ 114; von $Pb^{''}$ 114; von $Tl^{'}$ 114; von $UO_2^{''}$ 114; von $V^{'''}$ 114; von $Zn^{''}$ 115; von $Ca^{''}$ 115; von $Pt^{''''}$ 115.
Gold-Platin-Legierung 90/10, Anwendung zur Herstellung von Laboratoriumsgeräten 35; physikalische Eigenschaften 35.
Graphitelektroden, Reinigung 77.
Gußeisen, gewichtsanalytische Schnellbestimmung von Silicium und Phosphor 235; colorimetrische Bestimmung von Phosphor 269; Bestimmung von Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 272.
Gußstahl, Beurteilung nach dem Keilbruchbild 194.

Härte, Bestimmung im Wasser 46.
Härteöl, Apparat zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 362.
Halogene, Mikronachweis in der organischen Elementaranalyse 348.
Haloide, Lumineszenz-Titration mit Silbernitrat 142.
Haloid-Ionen, Lumineszenz-Titration, nebeneinander 177; neben Oxalat-Ionen 182.
Handelswachse, Bestimmung der Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen 286.
Hefeextrakte, Ultraviolettspektren 47.
Heilmittel, Tüpfelnachweis, von Zuckern und anderen Kohlenhydraten 203; von α-Aminosäuren 204; von Chloroform 204; von kleinen Mengen primärer aromatischer Amine 205; von Ameisensäure 206; von Polyoxyverbindungen 206.
Heißextraktionsverfahren für die Stahlanalyse 385, 386.
Heizbäder, Thermoregulator 338.

Heizelement, elektrisches, für hohe Temperaturen 267.
Heizgestell, elektrisches, für Mikro-Kjeldahl-Apparat 337.
Heizwertbestimmung von Gasen, Gascalorimeter 267.
Hexanitroazobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Hexanitrodiphenylamin, Nachweis mit Bindon 21, 27.
Hexosen, Trennung von Pentosen 44, 45.
Holz, konserviertes, Bestimmung von Fluor 396.
Holzfeuchtigkeitsmesser 367.
Holzschutzmittel, Prüfverfahren 397.
Holzuntersuchung 396. – Histochemische Untersuchung von verholzten Zellwänden 397. – Chromometrische Bestimmung der Tannide des Eichenholzes 397. – Messung der Holzfeuchtigkeit 368.
Hopfen, colorimetrische Bestimmung der konservierenden Kraft 153.
Hydratationswärme, Messung von Zement mit Hilfe der Thermosflasche 365.
Hydraulische Zuschlagstoffe, saure, Schnellbestimmung der Aktivität 365.
Hydrazoverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Hydrol 44; Analyse 45.
Hydrologie des unterirdischen Wassers, alphabetisches Verzeichnis von Fachausdrücken 240.
Hydrolysate, jodometrische Bestimmung 94.
Hydroperoxyde, Analyse in den Nebenprodukten der SK.-Fabrikation 287.
Hydrotimeter zur Bestimmung der Härte des Wassers 46.
Hydroxyl-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Hygroskopische Substanzen, Trocknen und Wägen in der Mikroanalyse 72.
Hypochlorite, Nachweis in Milch mit Hilfe der Indigocarminreaktion 282.

Indirekte Analyse, Einheitsverfahren 243.
Industrielle Chemie, Bedeutung (Albrecht Schmidt) 359 [L].
Innere Elektrolyse, Bestimmung, geringer Kobaltmengen neben viel Zink 239; von Blei, Nickel, Kobalt, Zinn und Antimon 412.
Ionen, anorganische, chromatographische Trennung 105.
Isopropylalkohol, Nachweis mit Guajakoldialdehyd 137.
Isotopenforschung 458.

Jodide, Luminescenz-Titration, neben Chloriden 178; neben Bromiden 179; neben Rhodaniden 180.
Jodid-Ion, Luminescenz-Titration mit Silbernitrat 143.
Jodometrie, Anwendung der Salicylsäure als Urtitersubstanz 184.
Jodzahl, Bestimmung in Flußwasser 354.

Käse, maßanalytische Bestimmung des Salzgehaltes 316. – Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration als Betriebskontrolle 316. – Aus Molkeneiweiß hergestellter, Schnellmethode zur Ermittlung 316.
Kali, Bestimmung in feuerfestem Material 287.
Kalksteine, chemische Schnellanalyse 366.
Kampfstoffe, arsenhaltige, Nachweis und Bestimmung im Trinkwasser 354.
Kationen, anorganische, chromatographische Trennung 105.
Keilbruchbild, Anwendung zur Beurteilung von Gußstahl 194.
Ketone, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351, 352.
Kieselsäure, gravimetrische Bestimmung in Eisenerzen 237.
Kobalt, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Bestimmung, durch innere Elektrolyse 412; geringer Mengen neben viel Zink durch innere Elektrolyse 239; polarographische Schnellbestimmung in Firnissen und Lacken 300.
KobaltII-Ion, chromatographische Trennung, von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114; von Silber-Ion 115.
Kohle-Carborund-Thermoelemente zur Messung von hohen Temperaturen 266.
Kohlendioxyd, Bestimmung bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl 194.
Kohlenhydrate, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 203.
Kohlenoxyd, Bestimmung kleinster Mengen im Blut durch direkte Verbrennung der evakuierten Blutgase 208.
Kohlenoxyd-Hämoglobin, Bestimmung kleinster Mengen im Blut 208.
Kohlenstoff, Bestimmung, in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen 150; in Ferrolegierungen 192; Schnellbestimmung in unlegiertem Stahl 194; Mikrobestimmung 79; in Stahl 121; maßanalytische Mikrobestimmung in Stahl 192.
Kohlenstoffstähle, colorimetrische Bestimmung von Phosphor 269.

Kohlenteerfarbstoffe, Bestimmung von Chinaldin 201.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Bestimmung in White-spirit 363.
Kolloide in der Technik (R. E. Liesegang) 200 [L].
Kondensmilch, Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes 282.
Kongorot, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Küpenfarbstoffe, Bestimmung der Egalisierfähigkeit 201.
Kuhmilch, maßanalytische Bestimmung von Casein 282. – Anormale, Nachweis 283.
Kupfer, colorimetrischer Nachweis in Butter 199; Bestimmung 316; Schnellnachweis in Dauerbutter 199; spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Elektrolytische Bestimmung 241; polarographische Bestimmung in Zinksulfat 55; direkte polarographische Bestimmung von Blei 52; von Wismutspuren 55; Bestimmung geringer Arsenmengen 39; polarographische Bestimmung im Stahl 150; titrimetrische Bestimmung im Stahl mit Kaliumcyanid 150; Bestimmung geringer Mengen in Farbstoffen und anderem organischen Material 45; spektrographische Mikrobestimmung 76; mikroelektrolytische Bestimmung in Gegenwart anderer Metalle 77. – Säureunlösliches, Bestimmung in Kupferlegierungen und kupferhaltigen Schlakken 394.
KupferII-Ion, chromatographische Trennung, von Blei-Ion 107; von SilberIon 107; von GoldIII-Ion 114.
Kupferlaugen, Bestimmung, von Chlorid 395; der freien Säure 395.
Kupferlegierungen, Bestimmung, von Zinn 394; des „säureunlöslichen" Kupfers 394.
Kupferschlacken, Bestimmung, von Zinn 394; des „säureunlöslichen" Kupfers 394.

Laboratoriumsgeräte aus Gold-Platin 35.
Lacke, polarographische Schnellbestimmung von Blei, Kobalt und Mangan 300
Lactose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207. – Gehalt in normaler Milch 282.
Lävoglucosan, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.
Lävulose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Lebensmittel, fetthaltige, Bestimmung flüchtiger Stoffe 48.
Lebensmittelgesetz, Ergänzungsbuch (H. Holthöfer) 197 [L].
Lederanalyse 360. – Bestimmung des Pufferungsvermögens und der Zerstörung des Leders 361.
Legierungen, maßanalytische Bestimmung von Chrom 311.
Legierungsbestandteile, photocolorimetrische Bestimmung in Stählen 119.
Leifo, Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe 161.
Leimfestigkeit, Bestimmung von Papieren 398.
McLeod-Meßvorrichtung 385.
Leuko-anthocyane, Nachweis in Blättern 399.
Löslichkeit, Mikrobestimmung in der organischen Elementaranalyse 349.
Lösungen, cyankalische, direkte polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium 49.
Lost, siehe unter Dichlordiäthylsulfid.
Luft, atmosphärische, Zusammensetzung 48.
Luminescenz-Titrationen 177. – Titration von Silber-Ionen und mit Silbernitrat 138; Titrationen von und mit Blei-Ionen und QuecksilberI-Ionen 452.

Magnesium, Bestimmung, in bleihaltigen Aluminiumlegierungen 393; mikrocolorimetrische in Seewasserrückständen 357.
Magnesium-Ion, chromatographische Trennung, von Beryllium-Ion 113; von Aluminium-Ion 113; von Aluminium- und Beryllium-Ion 113; von Silber-Ion 114; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114.
Magnesiumoxyd, Schnellbestimmung in Carbonatgesteinen und Zementen 366.
Maltose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207. – Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43. – Trennung von Glucose 42, 43.
Malz, elektrometrische Bestimmung der diastatischen Kraft 153. – Beurteilung 153.
Malzgetränke, Bestimmung des Alkoholgehaltes 153.
Mangan, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Bestimmung, in bleihaltigen Aluminiumlegierungen 393; geringer Mengen in Farbstoffen und anderem organischen Material 45; photocolorimetrische im Stahl 119; Schnellbestimmung in Eisen und Stahl 340, 341; polarographische Schnellbestimmung in Firnissen und Lacken 300; Mikrobestimmung im

Stahl 121, 122. – Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Bestimmung neben Eisen 97.
ManganII-Ion, chromatographische Trennung, von ThalliumI-Ion 107; von ArsenII-Ion 114.
Mannit, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Mannose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Maßanalyse, elektrometrische (Erich Müller) 187 [L].
Maté, Bestimmung der Ascorbinsäure 155.
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker (H. Sirk) 188 [L].
Mc Leod-Meßvorrichtung 385.
Meerwasser, Bestimmung des Chlorophylls in Schöpfproben 359.
Membranvakuumeter, direkt anzeigendes 384.
Messing, direkte polarographische Bestimmung von Blei 52.
Methylpentosen, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.
Methylrot, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Metol, Verwendung als Adsorptionsmittel für Sauerstoff 303.
Mikro-Absorptionsröhrchen, verschließbares 80.
Mikroanalyse, qualitative (R. Strebinger) 186 [L]. – Organische, qualitative 347, 350.
Mikro-Brenner 133.
Mikro-Buttersäurezahl, analytische Anwendung 199.
Mikrocalorimeter 267.
Mikrodensitometer, photoelektrisches 231.
Mikro-Elementaranalyse, Beanspruchung des Bleidioxyds 40.
Mikro-Kjeldahlapparat, elektrisches Heizgestell 337.
Mikrophotometer für technischen Gebrauch 189.
Mikropyknometer für die Bestimmung der Dichte schwerer fester Körper 231.
Mikrorefraktometer 232.
Mikroschmelzpunktapparat mit eingebautem Thermometer 189.
Mikroverbrennungen, Absorptionsmechanismus von Stickoxyden an Bleidioxyd 233.
Mikroverbrennungsrohre, elektrolytisch hergestellte Silberwolle zur Füllung 233.
Mikrowägungen, Untersuchung über die Genauigkeit 231.
Milch, Nachweis von Senfgas 316; Indigocarminreaktion auf Chlorate und Hypochlorite 282; Feststellung von Eiter 283; Nachweis der Erhitzung 284. – Kinetisch-colorimetrische Bestimmung von Ascorbinsäure 155; Halbmikro-Kjeldahl-Bestimmung des Gesamtstickstoffs 282; maßanalytische Bestimmung von Casein 282; Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl 285. – Lactosegehalt 282. – Phosphataseprobe 283, 284. – Phosphatasemethoden zur Kontrolle von dauerpasteurisierter und stassanisierter Milch 284. – Ausführung der Methylenblauprobe 284. – Resazurinprobe und Methylenblauprobe 285. – Anormale Milch, Feststellung 283.
Milcherhitzung, Nachweis 284.
Milchfett, colorimetrische Bestimmung des Phosphors 285.
Milchpulver, Schnellbestimmung des Peroxydwertes des Fettes 286.
Mineralwässer, konduktometrische Bestimmung des Salzgehaltes 358.
Molekularstrahl, Torsionsmanometer zum Messen der Kraft 385.
Molkereibutter, Verhältnis der Rhodanzahl zur Jodzahl 199.
Molkereierzeugnisse, Bestimmung des Säurewertes 315; refraktometrische Fettbestimmung 198.
Molybdän, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Bestimmung, photocolorimetrische im Stahl 119; colorimetrische mit Kaliumrhodanid in Stahl 315; Mikrobestimmung in Stahl 121, 124. – Atomgewicht 148.
Molybdän-Ion, chromatographische Trennung von ArsenIII-Ion 115.
Molybdänstahl, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272.
Mononitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 24.
Monosaccharide, analytische Trennung 42, 43, 44.
Morphin, elektrophotometrische Bestimmung 157.
Mutterkorupräparate, chromatographische Analyse 104.

Nahrungsmittel, Vitamingehalt (G. Lunde-L. Erlandsen) 281 [L].
α-Naphthylamin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
α-Naphthyl-azonaphthol, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Natrium, indirekte Bestimmung in Wasser von Wasserversorgungsanlagen 357.
Natron, Bestimmung in feuerfestem Material 287.

Nephelometrische Endpunktsbestimmung bei Titrationen 117.
Nichtmetallische Einschlüsse, Bestimmung und Trennung in Eisen und Stahl 463.
Nickel, Bestimmung, durch innere Elektrolyse 412; polarographische in Spezialstählen 315; Mikrobestimmung im Stahl 121, 124.
NickelII-Ion, chromatographische Trennung, von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114.
Nickelstahl, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272.
Nickelvitriollaugen, Bestimmung der freien Säure 395.
Niob, photometrische Bestimmung und Trennung von Tantal und Titan in Stahl und Ferrolegierungen 269.
Nitrat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Nitrite, Schnellnachweis in Wasser 354.
Nitroanilin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
o-Nitro-p-anisidin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Nitrosoverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Nitroverbindungen, aromatische, Nachweis mit Bindon 21.
Novocain, mikrochemische Unterscheidung von Cocain und Stovain 158.

Obst, titrimetrische Bestimmung von Ascorbinsäure 155.
Öle, zähe, Messung der Zähigkeit 362.
Organische Chemie, Lehrbuch (W. Langenbeck) 279 [L]. – Theoretische Grundlagen (W. Hückel) 279 [L].
Organische Elektrochemie (Fr. Fichter) 195 [L].
Organische qualitative Mikroanalyse 347, 350.
Organisches Material, Bestimmung geringer Mengen Kupfer und Mangan 45.
Organische Säuren, jodometrische Bestimmung 94.
Organische Verbindungen, Mikrobestimmung von Quecksilber 272. – Anwendung als Adsorbentien in der chromatographischen Analyse 115. – Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis 134. – Beziehungen zwischen Absorptionsspektren im Ultraviolett und Konstitution 351.
Osmium-Ion, chromatographische Trennung von Silber-Ion 115.
Oxalat-Ionen, Titration neben Haloid-Ionen 182.
Oxalsäure, Nachweis mit Brenzcatechin 138.
p-Oxyazobenzol, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Oxybenzole, elektrometrische Bestimmung 88. – Chromatographische Trennung 195.
Oxyde, Bestimmung im Stahl nach einem fraktionierenden Heißextraktionsverfahren 385.
Oxydierbarkeit, Bestimmung von Wasser in der Kälte 358.
Oxyhydrochinon, Nachweis mit p-Phthalaldehyd 135.

PalladiumII-Ion, chromatographische Trennung von ArsenIII-Ion 115.
Papier, Bestimmung der Leimfestigkeit bzw. Wasserdurchlässigkeit 398.
Parisergrün, Schnellbestimmung des Gehaltes an arseniger Säure 201.
Penetrometer (Miniaturpenetrometer), zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten 362.
Pentosen, Trennung von Hexosen 44, 45.
Peptidgemische, chromatographische Analyse 104.
Perchlorat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Permanganat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Peroxydwert, Schnellbestimmung des Fettes aus Milchpulver 286.
Pflanzen, Titration von Vitamin C 154.
Pflanzliche Produkte, Nachweis in Wasser mit Hypochlorit 355.
Pharmakognosie (A. Mosig) 155 [L].
Pharmazie, galenische (W. Brandrup) 203 [L].
Phenole, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 351, 352.
α-Phenol-o-nitrozimtsäurenitril, Nachweis mit Bindon 21, 26.
Phenyl-pikramid-p-carbonsäure, Nachweis mit Bindon 21, 27.
Phloroglucin, Nachweis mit 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd 135.
Phosphat-Ion, titrimetrische Bestimmung 404. – Chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.
Phosphor, gewichtsanalytische Schnellbestimmung in Gußeisen 235; colorimetrische Bestimmung, in einfachen Kohlenstoffstählen 269; in Stahl und Gußeisen 269; in Milchfett 285; Schnellbe-

stimmung in Eisen und Stahl 340, 341; Mikrobestimmung im Stahl 121, 122.
Phosphorsäure, Bestimmung mit Ammoniummolybdat 342.
Phosphorspuren, Nachweis und Bedeutung in metallischem Platin 39, 191.
Photoelektrisches Relais 149.
Photoelektrische Zellen 149.
Physikalisches Praktikum C. Schaefer, L. Bergmann und W. Kliefoth) 188 [L]; (E. G. Steinke) 230 [L].
Piezometerring 382.
Pikramid, Nachweis mit Bindon 27.
Pikraminsäure, Nachweis mit Bindon 27.
Pikrilchlorid, Nachweis mit Bindon 27.
Pikril-o-aminobenzoesäure, Nachweis mit Bindon 27.
Pikril-α-naphthylamin, Nachweis mit Bindon 27.
Pikrinsäure, Nachweis mit Bindon 27.
Pikrolonsäure, Nachweis mit Bindon 26.
Platin, metallisches, physikalische Eigenschaften 35; Nachweis und Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren 39, 191.
PlatinIV-Ion, chromatographische Trennung von GoldIII-Ion 115.
Polarimeter 462.
Polarisationsapparat, lichtelektrischer 462.
Polymerisationsgrad, Bestimmung zur Kontrolle der Zellstoffveredelung 397.
Polynitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 27.
Polyoxyverbindungen, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 206.
Ponceau 3 R, Bestimmung von Pseudocumidin 201.
Portlandzement, Prüfung 366.
Portlandzementklinker, chemische Schnellanalyse 366.
Potentiometrische Maßanalyse (Erich Müller) 187 [L].
Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung 203.
Prontosil, Nachweis mit Bindon 21, 28.
Pseudocumidin, Bestimmung in Säurefarbstoffen 201.
Pyknometer, sich selbsttätig füllendes 384.
Qualitative Analyse, Praktikum (R. Strebinger) 186 [L].
Quarg, aus Molkeneiweiß hergestellter, Schnellmethode zur Ermittlung 316.
Quecksilber, Mikrobestimmung in anorganischen und organischen Verbindungen 272.
Quecksilberdifferentialmanometer, elektrisches, für hohen Druck 383.
QuecksilberI-Ion, Luminescenz-Titration 452. – Chromatographische Trennung von Silber-Ion 115.
QuecksilberII-Ion, chromatographische Trennung, von Wismut-Ion 106; von Uranyl-Ion 106; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114.
Quecksilbermanometer 383.
QuecksilberI-nitratlösung, Anwendung als Maßflüssigkeit bei Luminescenz-Titrationen 456.
Quecksilber-Toluol-Thermoregulator 267.
Quellen, Ergiebigkeit (Q_e) und Schüttung (Q) 240; heiße, Zusammensetzung der Gase 356.

Ranzidität, Bestimmung in nahrungsgebundenen Fetten 47.
Rauchdurchlässigkeitsmesser, photoelektrischer 461.
Raumbeständigkeit, Bestimmung von Zementen 364.
Reagenzien, Reinigung 77.
Registrierphotometer mit Photoelement 459.
Registriervorrichtung für entwickelte Wärme 307.
Relais, photoelektrisches 149.
Rhenium, Abscheidung und Bestimmung als Sulfid 321. – Fällung von verschiedenwertigem als Sulfid 418.
Rhodanide, Luminescenz-Titration, neben Chloriden 180; neben Jodiden 180.
Rhodanid-Ion, Luminescenz-Titrationmit Silbernitrat 142.
Rhodanzahl von Molkereibutter, Verhalten zur Jodzahl 199.
Rohphosphat, titrimetrische Bestimmung von Phosphat 408.
Rohrzucker, Bestimmung in Zuckergemischen 42, 43.
Rubidium-Ion, chromatographische Trennung, von ArsenIII-Ion 114.
Rührelektrode mit Schleifkontakt 296.

Saccharose, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Säure, freie, Bestimmung in Kupfer und Nickelvitriollaugen 395.
Säurebeständigkeit, Bestimmung von Email 318.
Säurefarbstoffe, Bestimmung von Pseudocumidin 201.
Säuren, organische, jodometrische Bestimmung 94.
Säurewert, Bestimmung in Molkereierzeugnissen 315.
Salicylsäure, Anwendung als Urtitersubstanz in der Jodometrie 184.

Salpetersäure, colorimetrische Bestimmung in Trinkwasser 356.
Salvarsan, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Salzgehalt, Bestimmung, in Butter 198; maßanalytische in Käse 316; konduktometrische in Mineralwässern 358.
Salzsäuregruppe, chromatographische Trennung 112.
Samarium, Atomgewicht 148.
Sand, Bestimmung in Glaschargen 317.
Sauerstoff, Bestimmung im Stahl, nach der Heißextraktionsmethode 385; nach dem Aluminiumverfahren 386.
Schlacke, Schnellbestimmung im Zement 364.
Schleimsäure, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Schmelzpunkt, Bestimmung, von Butterfett 198; von binären und ternären Gemischen von Handelswachsen 286.
Schmelzpunktsapparatur, für korrigierte Schmelzpunkte zwischen 20 und 400° C 308; mit Flüssigkeitsbad 309.
Schmierfette, Miniaturpenetrometer zur Bestimmung der Konsistenz 362.
Schüttung einer Quelle, Definition 240.
Schwefel, Mikronachweis in der organischen Elementaranalyse 348. – Maßanalytische Bestimmung, in Weichstahl 272; in legierten Stählen 272; in Gußeisen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 272; Schnellbestimmung in Eisen und Stahl 340, 341; maßanalytische Schnellbestimmung in sulfidischen Erzen und deren Abbränden 209; Mikrobestimmung im Stahl 121, 122.
Schwefel-Siedepunktsapparatur mit innerer elektrischer Heizung 308.
Schwefelwasserstoff, Ersatz durch technisches Natriumsulfid bei gerichtschemischen Analysen 208.
Schwefelwasserstoffgruppe, chromatographische Trennung 111.
Sedimentograph 382.
Seetiere, Mikrobestimmung von Sulfaten 354.
Seewasser, Mikrobestimmung von Sulfaten 354.
Seewasserrückstände, mikrocolorimetrische Bestimmung von Magnesium 357.
Seltene Erden, polarographische Bestimmung von Ytterbium 1. – Neue Anwendungsgebiete (Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung) 203.
Senfgas siehe unter Dichlordiäthylsulfid.
Siedepunktsapparatur (Schwefelsiedepunktsapparatur) mit innerer elektrischer Heizung 308
Silber, Bestimmung, in Silberhalogenidabgängen 38; in gebrauchten Fixierbädern 38; Titration mit Chlorid unter nephelometrischer Endpunktsbestimmung 117.
Silberhalogenidabgänge, Bestimmung von Silber 38.
Silber-Ion, chromatographische Trennung, von KupferII-Ion 107; von Zink-Ion 107. – Luminescenz-Titration 138. – Chromatographische Trennung, von $As^{\cdots}$ 114; von $Be^{\cdot\cdot}$ 114; von $Mg^{\cdot\cdot}$ 114; von $SbO^{\cdot}$ 114; von $Bi^{\cdots}$ 115; von $Co^{\cdot\cdot}$ 115; von $Cr^{\cdot\cdot}$ 115; von $Fe^{\cdot\cdot}$ 115; von $Ga^{\cdots}$ 115; von $Hg^{\cdot}$ 115; von $Os^{\cdots}$ 115; von $Th^{\cdots\cdot}$ 115; von $UO_2^{\cdot\cdot}$ 115; von $V^{\cdots}$ 115; von $ZrO_2^{\cdot\cdot}$ 115.
Silbernitrat, Anwendung zur Luminescenztitration farbiger Lösungen 138.
Silberwolle, elektrolytisch hergestellte zur Füllung von Mikro-Verbrennungsrohren 233.
Silicate, gewichtsanalytische Bestimmung im Stahl 236.
Silicateinschlüsse, Bestimmung in Stahl nach dem Salpetersäureverfahren 237.
Silicide, gewichtsanalytische Bestimmung in Stahl 236.
Silicium, gewichtsanalytische Bestimmung in Ferrowolfram 236; maßanalytische Bestimmung in Ferrochrom 311; Schnellbestimmung, in Ferrosilicium 235; in Gußeisen 235; in Eisen und Stahl 340, 342; Mikrobestimmung im Stahl 121, 122.
SK.-Fabrikation, Analyse von Hydroperoxyden in den Nebenprodukten 287.
Sorption, Apparat zur automatischen Messung der Größe und Geschwindigkeit 383.
Speisefette, Bestimmung der Verdorbenheit 47.
Spektralanalyse, Nachweis und Bestimmung von Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Kobalt, Titan, Kupfer und Wolfram in Stählen 120.
Spektrometer mit Flüssigkeitsprisma von veränderlichem Winkel 461.
Spektrophotometrie, Bestimmung von Vitamin A 154.
Stärke, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 207.
Stahl, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung von Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Kobalt, Titan, Kupfer und Wolfram 120. – Bestimmung, von Kohlenstoff 150; des Kohlendioxyds bei der Kohlenstoffbestimmung 194; der Einzeloxyde nach einem frak-

tionierenden Heißextraktionsverfahren 385; von O_2, N_2 und H_2 nach der Heißextraktionsmethode 385; von Molybdän 313; des gesamten Sauerstoffs nach dem Aluminiumverfahren 386; von Silicateinschlüssen nach dem Salpetersäureverfahren 237; Schnellbestimmung des gebundenen Stickstoffs 387, 388; gewichtsanalytische Bestimmung von Silicaten und Siliciden 236; titrimetrische Bestimmung von Zinn 238; maßanalytische Bestimmung, des Restgehaltes an Chrom 310; von Chrom 311; elektrolytische Bestimmung von Uran 315; colorimetrische Bestimmung, von Molybdän 315; von Phosphor 269; polarographische Bestimmung, von Nikkel 315; von Kupfer 150; photocolorimetrische Bestimmung von Legierungsbestandteilen 119; spektralanalytische Bestimmung niedriger Aluminiumgehalte 395; titrimetrische Bestimmung von Kupfer mit Kaliumcyanid 150; Schnellbestimmung, des Kohlenstoffgehaltes 194; von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium 340; maßanalytische Mikrobestimmung von Kohlenstoff 192. – Bestimmung und Trennung nichtmetallischer Einschlüsse 463. – Photometrische Bestimmung und Trennung von Niob, Tantal und Titan 269. – Mikroanalytische Untersuchung 120. – Apparative Einrichtungen für die Heißextraktionsverfahren 386. – Kohlenstoffhaltige Stähle, gravimetrische Bestimmung von Blei 238. – Legierte Stähle, gravimetrische Bestimmung von Blei 238; maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272. – Weichstahl, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272.

Sterine, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 353.

Steroide, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 353.

Stickstoff, Mikronachweis in der organischen Elementaranalyse 348. – Bestimmung, in Milch und Butter nach Kjeldahl 285; im Stahl nach der Heißextraktionsmethode 385; in Roheisen 390; Schnellbestimmung in Stahl 387, 388. – Gesamtstickstoff, Halbmikro-Kjeldahl-Bestimmung in Milch 282.

Stickoxyde, Absorptionsmechanismus an Bleidioxyd bei Mikroverbrennungen 233.

Stilbene, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 352.

Stöchiometrie (P. Nylén und N. Wigren) 231 [L].

Stovain, mikrochemische Unterscheidung von Cocain und Novocain 158.

Straßenbaustoffe, Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 366.

Strophanthussamen, mikroskopische Prüfung 156.

Sublimationsapparat mit eingebautem Thermometer 189.

Substanzen, hygroskopische, Trocknen und Wägen in der Mikroanalyse 72.

Sulfanilamid, Nachweis 280.

Sulfanilsäure, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.

Sulfat, Bestimmung geringer Mengen durch Trübungsmessung 401; Mikrobestimmung in Seewasser und Körperflüssigkeiten mariner Tiere 354.

Sulfat-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.

Sulfid-Ion, chromatographische Trennung von anderen anorganischen Anionen 109.

Sulfidische Erze, maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels 209.

Superphosphat, titrimetrische Bestimmung von Phosphat 409.

Tannide, chromometrische Bestimmung in Eichenholz 397.

Tanninhaltige Vegetabilien, Bestimmung von Ascorbinsäure 155.

Tantal, photometrische Bestimmung und Trennung von Niob und Titan in Stahl und Ferrolegierungen 269.

Tee, Bestimmung der Ascorbinsäure 155.

Temperatureinstellung, selbsttätige, für Trockenschrank 338.

Temperaturmessung, elektrische, Widerstandsthermometer 265. – Elektrolytische Widerstände 266. – Kohle-Carborund-Thermoelemente zur Messung von hohen Temperaturen 266.

Terbolan, Nachweis in Brunnenwasser 354.

Terpene, Untersuchung 363; Nachweis von l-β-Pinen 363.

Terpentinöl, Zusammensetzung 363.

Tetranitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 27.

ThalliumI-Ion, chromatographische Trennung, von Cadmium-Ion 107; von MnganII-Ion 107; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114.

Thallium, polarographische Auffindung von Spuren in reinem Zink 55. – Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Thallium und Cadmium in Zinklegierungen 56.
Thermoelemente zur Messung von hohen Temperaturen 266.
Thermoregulator für Heizbäder 338. – Quecksilber-Toluol-Thermoregulator 267.
Thermostat, für tiefe Temperaturen 339; von der Temperatur der Umgebung unabhängiger 339.
Thomasphosphatmehl, titrimetrische Bestimmung von Phosphat 409.
Thorium-Ion, chromatographische Trennung von Silber-Ion 115.
Tierische Produkte, Nachweis in Wasser mit Hypochlorit 355.
Titan, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Photometrische Bestimmung und Trennung von Niob und Tantal in Stahl und Ferrolegierungen 269; gravimetrische Schnellbestimmung in Ferrotitan 237; Mikrobestimmung im Stahl 121, 124.
Titrationen, nephelometrische Endpunktsbestimmung 117.
Tocopherochinon, colorimetrische Bestimmung 253; cerimetrische Bestimmung 259.
α-Tocopherol, Bestimmung, ferrocolorimetrische 253, 256; cerimetrische 259.
o-Toluylendiamin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Tone, Untersuchung der feinsten Anteile 365.
Torsionsmanometer zum Messen der Kraft eines Molekularstrahles 385.
Totalhydrolyse, Bestimmung zur Kontrolle der Zellstoffveredelung 397.
Trehalose, Bestimmung in Zuckergemischen 43.
Tribromanilin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
2,3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′, 7′, 11′, 15′-tetramethyl-hexadecyl]-p-benzochinon („Tocopherochinon"), colorimetrische Bestimmung 253.
Trinitroanilin, Tüpfelnachweis in Heilmitteln 205.
Trinitroverbindungen, Nachweis mit Bindon 21, 27.
Trinkwasser, Nachweis von Senfgas 316. – Nachweis und Bestimmung von arsenhaltigen Kampfstoffen 354. – Colorimetrische Bestimmung von Salpetersäure 356.
Trockenmilch, Bestimmung von Butterfett 285.
Trockenschrank, selbsttätige Temperatureinstellung 338.
Trübungsmessung, Anwendung zur Bestimmung geringer Sulfatmengen 401.

Ultraviolettspektren, von Hefe- und Fleischextrakten 47; Zusammenhang mit der Konstitution organischer Verbindungen 351.
Uran, elektrolytische Bestimmung im Stahl 315; Bestimmung von Spuren mit Hilfe der Fluorescenz und Trennung von Zink 369.
Uranyl-Ion, chromatographische Trennung, von ChromIII-Ion 106; von EisenIII-Ion 106; von QuecksilberII-Ion 107; von Blei-Ion 107; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114; von Silber-Ion 115.

Vakuumeter, direkt anzeigendes 384.
Vanadin, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Photocolorimetrische Bestimmung im Stahl 119. – Mikrobestimmung im Stahl 121, 125.
VanadinIII-Ion, chromatographische Trennung, von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 114; von Silber-Ion 115.
Vegetabilien, tanninhaltige, Bestimmung der Ascorbinsäure 155.
Verbindungen, anorganische und organische, Mikrobestimmung von Quecksilber 272.
Verdorbenheit, Bestimmung von Speisefetten 47.
Violursäure, Eignung für die chromatographische Analyse 116.
Vitamin A, Bestimmung durch Spektrophotometrie und photoelektrische Colorimetrie 154.
Vitamin C siehe unter Ascorbinsäure.
Vitamin E siehe unter α-Tocopherol.
Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln (G. Lunde-L., Erlandsen) 281 [L].

Wachse, Bestimmung der Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen 286.
Wärme, langsam entwickelte, Registriervorrichtung 307.
Wärmeleitfähigkeit, Bestimmung von Straßenbaustoffen 366. – Apparat zur Bestimmung in Härteölen 362.
Wärmemessung 265, 307.

Wasser, Schnellnachweis von Nitriten 354; Nachweis des Restammoniaks in Gegenwart von Chloramin 356; Nachweis, tierischer oder pflanzlicher Produkte mit Hypochlorit 355; der Coli-Aerogenes-Gruppe 358; von Fluoriden 356; von Salpetersäure 356. – Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Zink mit Dithizon 357. – Colorimetrische Bestimmung von Chlor 355; Differenzmethode zur Bestimmung von Chlor-Chloramin 356; colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffzahl an Ort und Stelle 357; indirekte Bestimmung von Natrium 357; Bestimmung der Oxydierbarkeit in der Kälte 358; Bestimmung der Härte 46; Schnellbestimmung in Eichenextrakten 361. – Bakteriologische Schnellanalyse mit Membranfiltern 358. – „Blühen" des Wassers 358. – Natürliches, PH-Messungen 357. – Weiches, Bestimmung der Aggressivität 356. – Hydrotimeter zur Härtebestimmung 46.
Wasserdurchlässigkeit von Papieren, Bestimmung 398.
Wasserstoff, Bestimmung im Stahl nach der Heißextraktionsmethode 385. – Mikrobestimmung 79.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Messung in frischem Käse als Betriebskontrolle 316; in Wasser 357.
Wasserstoffzahl, colorimetrische Bestimmung von Wasser an Ort und Stelle 357.
Wasserthermostat für Löslichkeitsmessungen 338.
Wasseruntersuchung (K. Höll) 152 [L]. – Alphabetisches Verzeichnis von Fachausdrücken 240.
Weichstahl, maßanalytische Bestimmung von Schwefel 272.
White-spirit, Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen 363.
Widerstände, elektrolytische, zur Messung von Temperaturen 266.
Widerstandsthermometer für elektrische Temperaturmessung 265; aus hoch hitzebeständigen Halbleitern 266.
Wismut, polarographische Bestimmung von Spuren in Kupfer, Zink und Zinklegierungen 55.
Wismut-Ion, chromatographische Trennung, von AntimonIII-Ion 106; von ChromIII-Ion 106; von EisenIII-Ion 106; von QuecksilberII-Ion 106; von Cadmium-Ion 107; von Silber-Ion 115.
WismutIII-Ion, chromatographische Trennung.
Wolfram, spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung im Stahl 120. – Mikrobestimmung im Stahl 121, 124.

Xanthophyll, Nachweis in Blättern 400.
Xylose, Bestimmung in Zuckergemischen 43.

Yohimbin, mikrochemischer Nachweis 159.
Ytterbium, polarographische Bestimmung in Gemischen seltener Erden 1.

Zellen, photoelektrische 149.
Zellstoffveredelung, Kontrolle durch Bestimmung des Polymerisationsgrades und der Totalhydrolyse 397.
Zellwände, verholzte, histochemische Untersuchung 397.
Zement, Bestimmung der Raumbeständigkeit 364; Schnellbestimmung, von Schlacke 364; von Magnesiumoxyd 366. – Beurteilung der Beständigkeit gegen Süßwasser 364. – Messung der Hydratationswärme mit Hilfe der Thermosflasche 365. – Untersuchung der feinsten Anteile 365. – Chemische Schnellanalyse 366.
Zementfarben, Untersuchung 364.
Zementrohmehl, chemische Schnellanalyse 366.
Zimtsäuren, Zusammenhang der Absorptionsspektren im Ultraviolett mit der Konstitution 352.
Zink, Nachweis und colorimetrische Bestimmung in Wasser mit Dithizon 357. – Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin 390; direkte polarographische Bestimmung von Blei und Cadmium gleichzeitig 54. – Trennung von Uran mit Hilfe der Fluorescenz 371.
Zink-Ion, titrimetrische Bestimmung 404, 411. – Chromatographische Trennung, von Silber-Ion 107; von Cadmium-Ion 107; von Thallium-Ion 107; von ArsenIII-Ion 114; von GoldIII-Ion 115.
Zinklegierungen, Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin 390. – Kupferhaltige, direkte polarographische Bestimmung, von Blei 52; von Blei und Cadmium gleichzeitig 54; von Thallium und Cadmium 56.
Zinn, polarographischer Nachweis von Spuren in reinem Zink 55. – Bestimmung, durch innere Elektrolyse 412;

geringer Kobaltmengen durch innere Elektrolyse 239; in Kupferlegierungen und kupferhaltigen Schlacken 394; gravimetrische in Ferromolybdän 238; titrimetrische in Stahl 238.
ZinnII-Ion, chromatographische Trennung von ArsenIII-Ion 114.
Zirkonyl-Ion, chromatographische Trennung von Silber-Ion 115.
Zonenlänge. Proportionalität zwischen äquimolekularer Menge und Zonenlänge in der anorganischen Chromatographie 110.
Zucker, analytische Trennung verschiedener Zucker 42. – Tüpfelnachweis in Heilmitteln 203.
Zuschlagstoffe, saure hydraulische, Schnellbestimmung der Aktivität 365.